ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH,
J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA,
F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

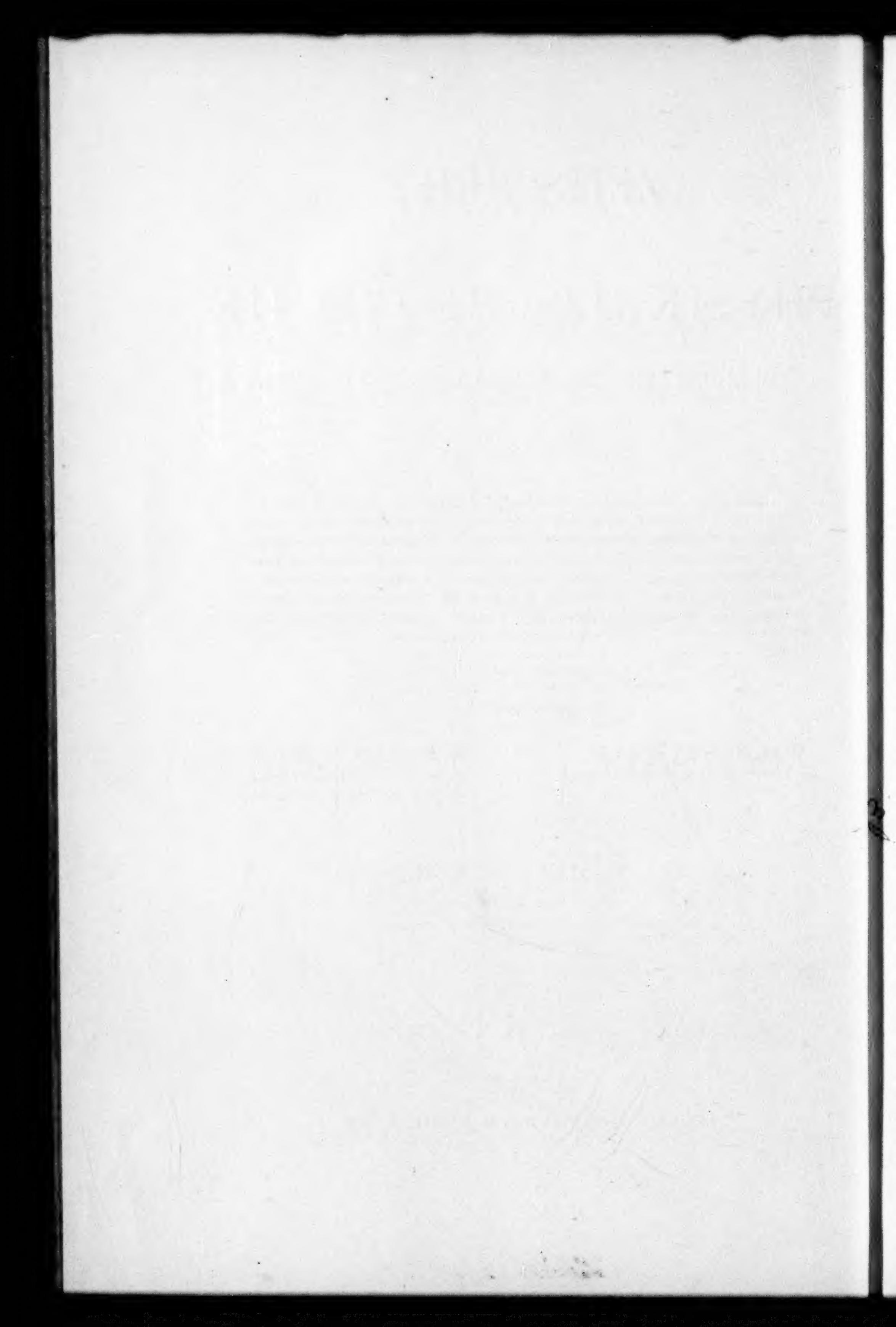
WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

FÜNFUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 114 FIGUREN IM TEXT
UND EINEM PORTRÄT VON FR. KOHLRAUSCH IN HELIOGRAVÜRE

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1911



Inhalt des fünfundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 1. November 1910.

Heft 2.

Ausgegeben am 1. November 1910.

Heft 3.

Ausgegeben am 25. November 1910.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 2. Dezember 1910.

Bücherschau.

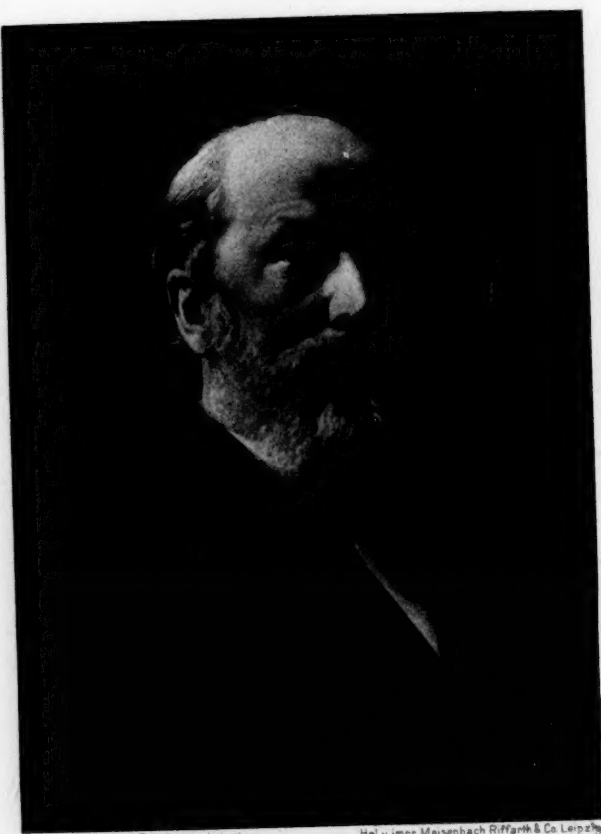
Heft 5.

Ausgegeben am 27. Dezember 1910.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 16. Januar 1911.



Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig. Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co. Leipzig

Kohlrausch

Piezochemische Studien. V.

Von

Er[illegible]st Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 10.)

[illegible]as Kompression[illegible]-Umwandlungselement und seine Anwendung.

Einleitung.

Mitteilung.

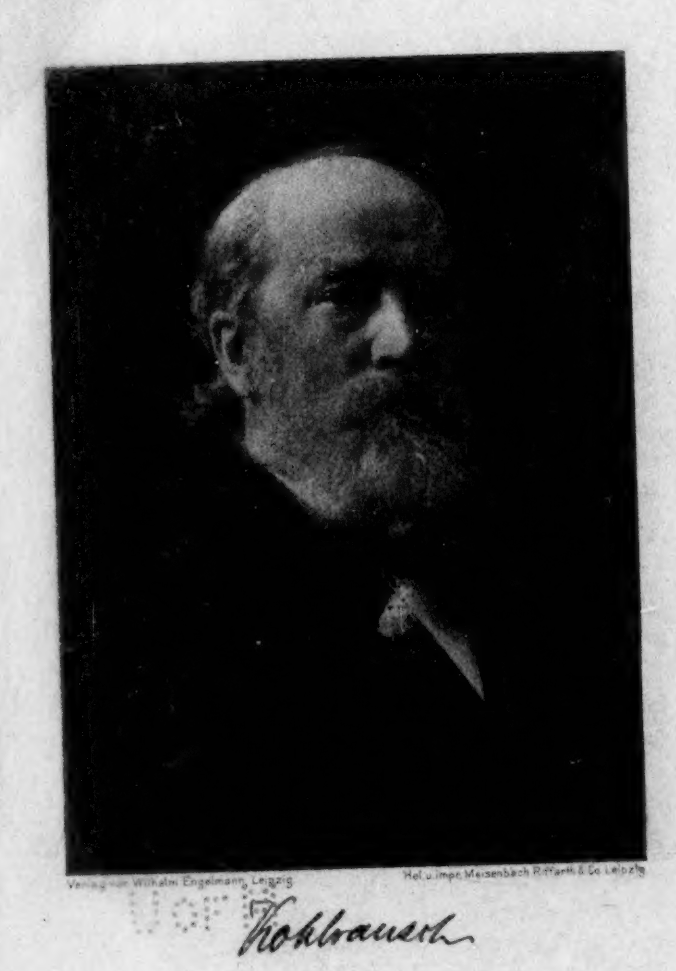
Die Au[illegible]abe des 6. Heftes von Band 74, welchem da[illegible] Register zu den Bänden 71—74 der Zeitschrift für [illegible] Chemie beigegeben wird, er folgt bis etwa [illegible] November.

Die Verlagsbuchhandlung.

[illegible] auszudrücken.

2. Die nachstehend beschriebene [illegible]tersuchung verfolgt den Zweck, [illegible] früher beschriebenen Arten des [illegible]mwandlungselements zur [illegible]stellung des Druckeinflusses auf de[illegible] [illegible]mwandlungspunkt reversibler [illegible]wandlungen zu verwenden. Als Be[illegible]piel wurde das Studium des [illegible]ckeinflusses auf den Umwandlungspun[illegible] des $ZnSO_4 . 7H_2O$ gewählt.

[1]) Vgl. Literatur über ältere Bestimmungen: [illegible]ammann, Kristallisieren und [illegible]elzen, Leipzig 1903; van't Hoff-Cohen, St[illegible]n zur chemischen Dynamik, [illegible]erdam-Leipzig 1896.



Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co. Leipzig

Kohlrausch

Piezochemische Studien. V.

Von

Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 10.)

Das Kompressions-Umwandlungselement und seine Anwendung.

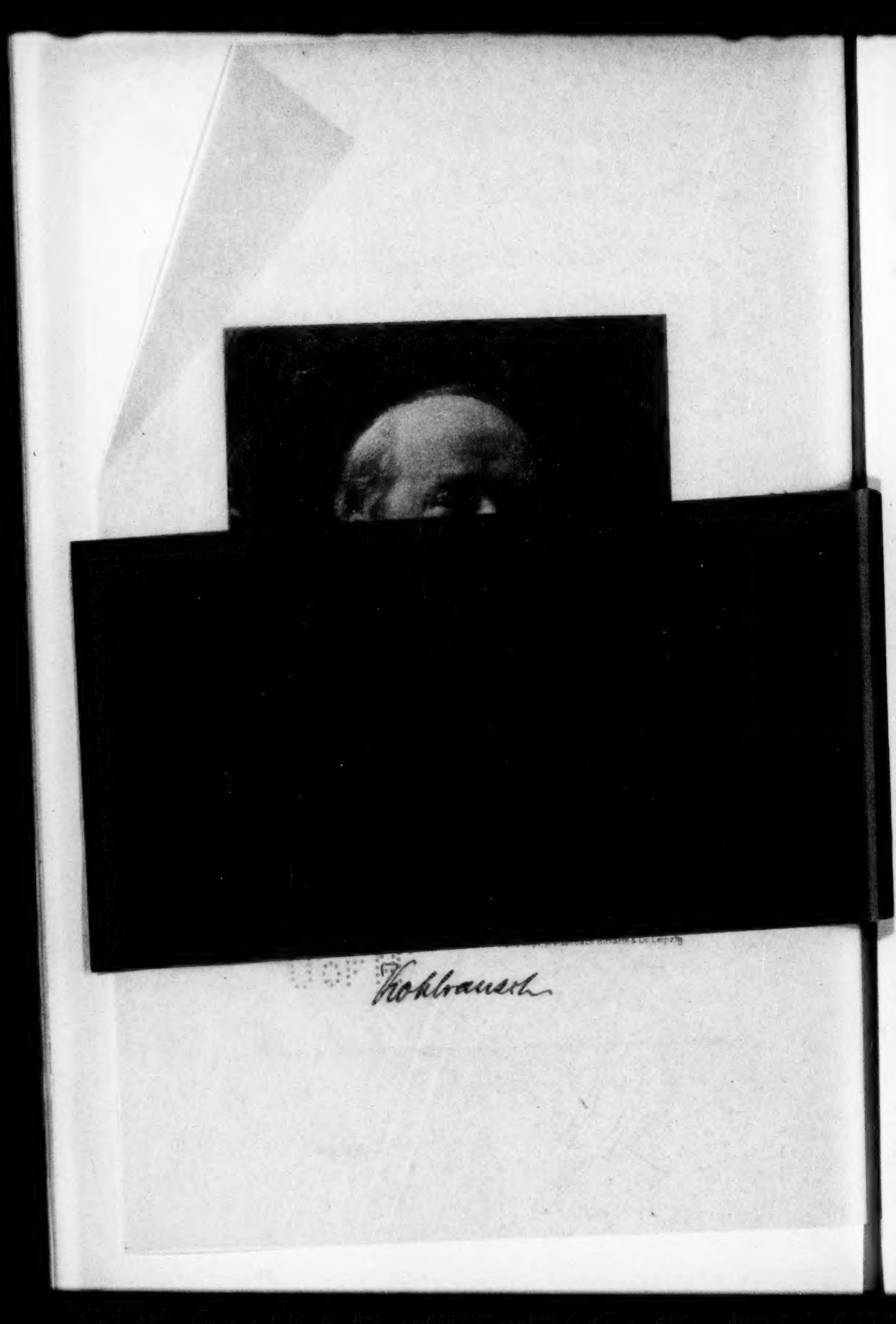
Einleitung.

Stoff auszudrücken.

2. Die nachstehend beschriebene Untersuchung verfolgt den Zweck, die früher beschriebenen Arten des Umwandlungselements zur Feststellung des Druckeinflusses auf den Umwandlungspunkt reversibler Umwandlungen zu verwenden. Als Beispiel wurde das Studium des Druckeinflusses auf den Umwandlungspunkt des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ gewählt.

---

[1]) Vgl. Literatur über ältere Bestimmungen: Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam-Leipzig 1896.


Kohlrausch

Piezochemische Studien. V.

Von

Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 10.)

Das Kompressions-Umwandlungselement und seine Anwendung.

Einleitung.

1. Quantitative Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperatur reversibler Umwandlungen wurden bereits mehrfach unternommen; speziell Tammann hat dieselben bis zu sehr hohen Drucken durchgeführt[1]).

Während in manchen Fällen die Versuchsresultate in guter Übereinstimmung sind mit den Forderungen der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333\,T(\sigma - \tau)}{427{\cdot}2r},$$

liegen in andern Fällen bedeutende Abweichungen vor[1]). In dieser Gleichung ist $\frac{dT}{dp}$ die Änderung, die die Umwandlungstemperatur T erfährt, falls sich der äussere Druck um 1 Atm. ändert; σ das spezifische Volumen des oberhalb T, τ das spezifische Volumen des unterhalb T stabilen Systems, während r die Umwandlungswärme in Kilogrammkalorien vorstellt. Sowohl σ wie τ sind in Kubikmeter pro Kilogramm Stoff auszudrücken.

2. Die nachstehend beschriebene Untersuchung verfolgt den Zweck, die früher beschriebenen Arten des Umwandlungselements zur Feststellung des Druckeinflusses auf den Umwandlungspunkt reversibler Umwandlungen zu verwenden. Als Beispiel wurde das Studium des Druckeinflusses auf den Umwandlungspunkt des $ZnSO_4 . 7H_2O$ gewählt.

---

[1]) Vgl. Literatur über ältere Bestimmungen: Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam-Leipzig 1896.

1. Bestimmung des Umwandlungspunktes von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei 1 Atm. Druck.

3. Da dieses Salz in dem bekannten Clarkschen Element zur Verwendung kommt, liegt es auf der Hand, dass die betreffende Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck bereits von mehrern Seiten nach verschiedenen Methoden ermittelt worden ist. Tabelle 1 enthält die Resultate dieser Messungen[1]).

Tabelle 1.

Umwandlungstemperatur von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei 1 Atm. Druck.

Beobachter	Verfahren	Umwandlungstemperatur
Cohen	Dilatometer	38·5°
Derselbe	Löslichkeitsbestimmung	39·0
Derselbe	Leitfähigkeitsbestimmung	39·0
Callendar u. Barnes	Umwandlungselement vierter Art	38·75
Jaeger	Dieselbe Methode	39·0

E. Wiedemann[2]) hatte auf dilatometrischem Wege 38·4 bis 43·2° gefunden.

4. Zur bequemern Orientierung sei hier zunächst eine gedrängte Übersicht gegeben über die verschiedenen Arten Umwandlungselemente.

In seiner ursprünglichen Form[3]) war ein solches Element zusammengesetzt nach dem Schema:

Elektrode umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung eines Salzes *KA* in Berührung mit der stabilen festen Phase dieses Salzes	Gesättigte Lösung des Salzes *KA* in Berührung mit der metastabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in bezug auf das Kation

Mittels dieser Kette bestimmte Cohen u. a. den Umwandlungspunkt von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, $CdCl_2 . 2 H_2O$, $ZnSO_4 . 7 H_2O$.

5. Die von Ernst Cohen und Bredig[4]) konstruierten Umwandlungselemente zweiter Art hatten folgende Form:

Elektrode umkehrbar in bezug auf das Anion	Lösung eines Salzes *KA* von beliebiger Konzentration ohne feste Phase des Salzes	Gesättigte Lösung des Salzes *KA* in Berührung mit der stabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in bezug auf das Kation

Eine derartige Kette wurde benutzt zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur des $Na_2SO_4 . 10 H_2O$.

6. Umwandlungselemente dritter Art wurden von van 't Hoff

[1]) Vgl. W. Jaeger, Die Normalelemente und ihre Verwendung in der elektrischen Messtechnik. Halle a. S. 1902, S. 66.

[2]) Wied. Ann. **17**, 572 (1882).

[3]) Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, **75** (1894).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 535 (1894); **16**, 453 (1895).

vorgeschlagen[1]) und sodann von Ernst Cohen experimentell und theoretisch ausgearbeitet[2]).

Eine derartige Kette ist aus zwei gegeneinander geschalteten Elementen zusammengesetzt, und zwar nach dem Schema:

Elektrode umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung eines Salzes *KA* in Berührung mit der stabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in bezug auf das Kation

geschaltet gegen:

Elektrode umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung des Salzes *KA* in Berührung mit der metastabilen festen Phase dieses Salzes	Elektrode umkehrbar in bezug auf das Kation

7. Als vierte Art des Umwandlungselements schlug Ernst Cohen[3]) folgende vor:

Elektrode umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung eines Salzes *KA* in Berührung mit der stabilen festen Phase des Salzes	Elektrode umkehrbar in bezug auf das Kation

Diese Art ist sowohl praktisch wie theoretisch die einfachste.

8. Ein Umwandlungselement fünfter Art, das inzwischen bisher noch nicht realisiert worden ist, würde entstehen, falls in dem Element vierter Art der Depolarisator die Rolle des Bodenkörpers spielt und irgend welche Umwandlung erleiden könnte.

9. Schliesslich haben Ernst Cohen und van Eyk[4]) eine sechste Art von Umwandlungselementen benutzt, die nach dem Schema:

Metall *M* als Elektrode in der Modifikation α (stabile Modifikation)	Verdünnte Lösung eines Salzes des Metalles *M*	Metall *M* als Elektrode in der Modifikation β (metastabile Modifikation)

zusammengesetzt war.

Diese Kette kam zur Verwendung bei der Bestimmung der Umwandlungstemperatur des weissen Zinns in die graue Modifikation.

2. Das Kompressions-Umwandlungselement vierter Art.

A. Allgemeines.

10. Ermittelt man bei konstantem Druck für verschiedene Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur des Bodenkörpers die E.K. eines derartigen Elementes, so lassen sich die gefundenen Werte durch eine Gleichung von der Form:

$$E_1 = A_1 + B_1 t + C_1 t^2. \qquad (1)$$

[1]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897, 27.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 300 (1898).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 u. 623 (1899).

darstellen. Führt man derartige Bestimmungen oberhalb der betreffenden Umwandlungstemperatur aus, so erhält man eine zweite Gleichung von der Form:

$$E_2 = A_2 + B_2 t + C_2 t^2. \qquad (2)$$

Der Schnittpunkt von (1) und (2) liefert uns die gesuchte Umwandlungstemperatur t für den Druck, für den die Gleichungen (1) und (2) gelten.

Man findet:

$$t = -\frac{B_2 - B_1}{2(C_2 - C_1)} \pm \sqrt{\left[\frac{B_2 - B_1}{2(C_2 - C_1)}\right]^2 + \frac{A_1 - A_2}{C_2 - C_1}}. \qquad (3)$$

B. Experimentelles.

a. Das Kompressionselement.

11. Zur Ermittlung des Umwandlungspunktes des $ZnSO_4 . 7H_2O$ bei verschiedenen Drucken zwischen 1 und 1500 Atm. verwendeten wir Clarksche Elemente, die in der in unserer Abhandlung[1]: „Piezochemische Studien II", beschriebenen Weise hergestellt waren. Die benutzten Gefässe hatten die bekannte H-Form, nur waren sie von etwas kleinern Dimensionen als die früher benutzten, damit zu gleicher Zeit zwei Exemplare in den Kompressionsapparat eingeführt werden konnten.

b. Der Druckapparat.

12. Dieser setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. Die Druckpumpe,
2. die Kompressionsbombe (K.B.),
3. die Druckwage,
4. der Thermostat.

13. Die Druckpumpe, sowie die Kompressionsbombe sind in Fig. 1 und 2 abgebildet. Dieselben sind in unserer Abhandlung[2]: „Piezochemische Studien I", ausführlich beschrieben. Nur ist hier noch besonders zu bemerken, dass das zur Druckerzeugung benutzte Maschinenöl ziemlich dickflüssig war, so dass eine fast absolute Konstanz des Drucks erreicht werden konnte. So änderte sich derselbe bei 1000 Atm. in 13 Stunden nur um etwa 40 Atm., während jede unserer Versuchsreihen nur etwa 2 Stunden in Anspruch nahm.

14. Das benutzte Manometer wurde in jedem Versuch kontrolliert mittels der in Fig. 3 abgebildeten

Druckwage,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 513 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

die uns, wie die übrigen Druckapparate, von der Firma Schäffer & Budenberg in Magdeburg-Buckau in vorzüglicher Ausführung geliefert wurde.

Das Prinzip dieses Apparats ist folgendes[1]): In einem Stahlblock C ist ein Loch ausgebohrt, das die Form hat von zwei aufeinandergestellten Zylindern; die Achse des einen Zylinders fällt in die Verlängerung der Achse des zweiten. Der obere Zylinder habe z. B. eine Grundfläche von 3 qcm, der untere von 2 qcm. In diese Öffnung wird so genau als möglich

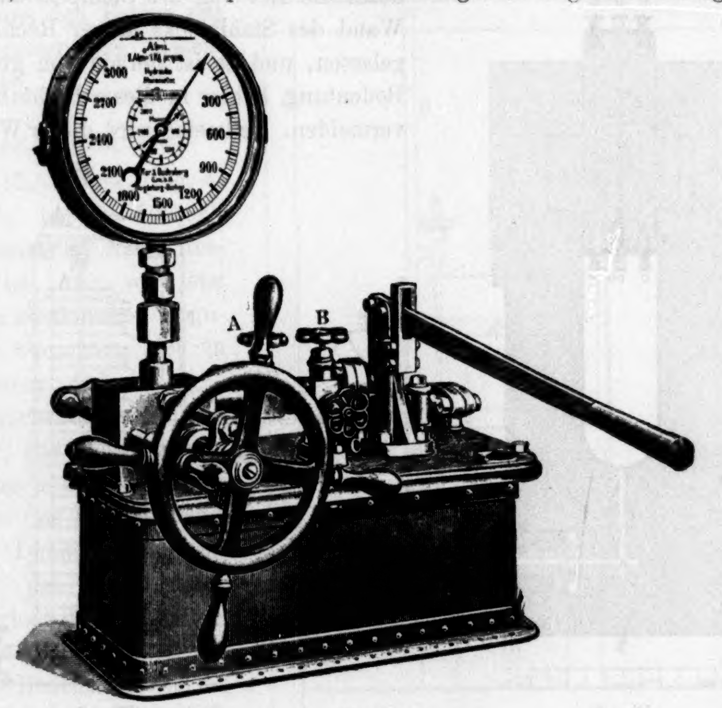


Fig. 1.

ein Stempel eingeschliffen. Wird nun durch die seitlich angesetzte Kapillare R eine Flüssigkeit unter den Stempel gepresst, die unter Druck steht (z. B. unter 1000 Atm. Druck), so wirkt dieser Druck auf eine Oberfläche von 1 qcm. Infolgedessen wird der Stempel mit einer Kraft von 1033 kg in die Höhe gedrückt werden. Soll der Stempel an Ort und Stelle bleiben, so wird man ihn mit 1033 kg beschweren müssen, d. h. man wird dieses Gewicht auf die Scheibe F, die sich am untern Ende der Stange AF befindet, legen müssen. Sieht man ab von dem

[1]) Vgl. u. a. Ph. Kohnstamm, Handelingen van het elfde Nederl. Natuur. en Geneeskundig Congres te Leiden, 1907, S. 145.

Reibungswiderstande, so wird, falls man 1034 kg auf F legt, kein Gleichgewicht vorhanden sein; der Stempel wird so lange nach unten gehen, bis die Flüssigkeit so weit komprimiert ist, dass sie unter dem Drucke von 1034 kg steht. Beschwert man F mit 1032 kg, so wird der Stempel in die Höhe gehen, bis der Druck 1032 kg beträgt. Der Apparat kann somit nicht nur zur Druckmessung verwendet werden, sondern gleichfalls zur Erzeugung von jedem beliebigen Druck. Bis dahin wurde indes die Reibung des Stempels auf die Wand des Stahlblocks ausser Rechnung gelassen, und es ist gerade von grosser Bedeutung, Fehler in dieser Richtung zu vermeiden. Teilweise wird dieser Wider-

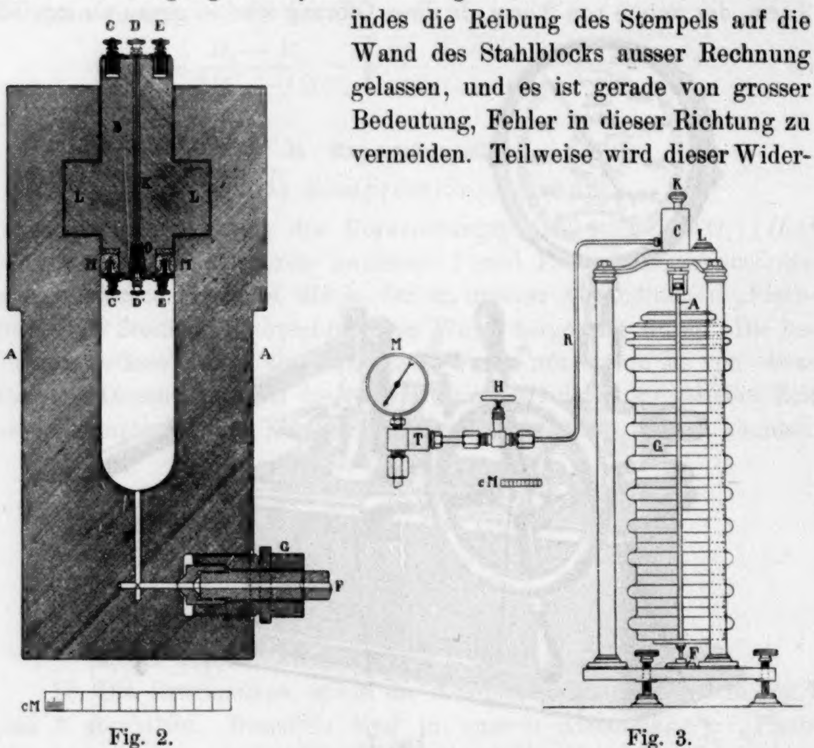


Fig. 2. Fig. 3.

stand unschädlich, wenn man eine viskose Flüssigkeit (Öl) benutzt, die zwischen dem Stempel und der Wand eindringt. Dies genügt indes nicht, um die Reibung vollständig auszuschalten. Bringt man aber den Stempel mit den daranhängenden Gewichten G in Rotation um seine Achse, so wird infolgedessen praktisch der Reibungswiderstand Null.

Dieser Apparat setzte uns in den Stand, die benutzten Manometer nach jedem Versuch zu kontrollieren. Mittels eines T-Stückes T (Fig. 3) wird derselbe an die Druckpumpe, bzw. an das Manometer M angeschlossen. Man schliesst den Hahn A (Fig. 1), öffnet den Hahn H (Fig. 3) und pumpt nunmehr mittels der Handpumpe, sodann (nachdem

C abgeschlossen ist) durch Drehung des Rades Öl in das Manometer, bzw. in die Druckwage. Letztere ist zuvor mit den Gewichten belastet, die dem zu messenden Drucke entsprechen. Sobald die Stange *AF* (Fig. 3) zu steigen anfängt, setzt man diese, sowie die aufliegenden Gewichte in Rotation, indem man den Knopf *K* mit der Hand in drehende Bewegung versetzt. Man liest dann den Druck ab, den das Manometer angibt. Der Unterschied zwischen diesem und dem, welchem die Gewichte entsprechen, liefert uns den Fehler des Manometers bei diesem Drucke.

Der Thermostat.

15. Dieser (Fig. 4) wurde bereits früher[1]) beschrieben. Nachzutragen ist, dass wir jetzt einen elektrischen Regulator benutzten, der in unserer Abhandlung: „Piezochemische Studien VII", zur Beschreibung gelangen soll. Derselbe setzte uns in den Stand, die Temperaturschwankung des Thermostaten innerhalb 0·05° zu halten. Diese Schwankung hat keine Bedeutung, weil die Temperatur in der K. B. nur sehr langsam folgt, da in dem Raume, wo sich die Ketten befinden, nicht gerührt wurde. Bei höhern Temperaturen (35—55°) wurde der Thermostat mittels eines **Argand**schen Gasbrenners ge-

F F D D F F R R C B V V A S K V V C H H E F F

Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 21 (1909).

heizt, während eine elektrische Glühlampe, die mittels des Regulators ein-, bzw. ausgeschaltet wurde, die Temperatur automatisch korrigierte.

16. Die zu messenden Umwandlungselemente wurden in dem Hohlraum der K. B. aufgehängt in einem durchlochten Becher *M* aus dünnem Kupferblech (Fig. 5). Dieser wird an einem Seidenfaden an den Deckel der K. B. aufgehängt. Man setzt die Elemente in *M* ein und lötet die Poldrähte mittels dünner Kupferdrähte an die Polschrauben *C' D' E'* des Deckels der Kompressionsbombe, wie Fig. 5 angibt.

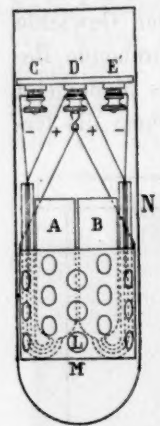


Fig. 5.

c. Das Potentiometer.

17. Die Messung der E. K. des Kompressionsumwandlungselementes erfolgte in der bekannten Poggendorff-du Bois-Reymondschen Schaltung.

Als Arbeitselement benutzten wir einen grössern Akkumulator (140 Amp.-Std.), der vor und nach jeder Messung gegen einige Weston-Normalelemente geeicht wurde. Wir benutzten für diese letztern die von Ernst Cohen und H. R. Kruyt vorgeschlagene Form[1]) mit 8 Gew.-% Amalgam, sowie eine Kette mit 12·5 Gew.-% Kadmiumamalgam. Die Normalketten blieben während der ganzen Untersuchung in einem Ölthermostaten, der mittels eines Toluolregulators auf 30·0° gehalten wurde. Wir setzen die E. K. dieser Elemente (bei 30·0°) = **1·0182** Volt[2]).

Die benutzten Präzisionsrheostaten waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden.

Als Nullinstrument benutzten wir ein nach Julius[3]) erschütterungsfrei suspendiertes Spiegelgalvanometer nach Desprez-d'Arsonval mit Skala und Fernrohrablesung.

Die Genauigkeit der Messungen betrug etwa 0·02 Millivolt.

18. Sämtliche Thermometer waren mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Normalthermometer verglichen worden, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beglaubigt war.

d. Die Versuche.

19. Der allgemeine Gang der Versuche war folgender: die neu dargestellten Ketten (vgl. § 11) wurden zunächst während längerer Zeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 38 (1910).

[2]) Vgl. Jaeger, Die Normalelemente, Halle 1902.

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896); Wied. Ann. **56**, 151 (1895).

im Thermostaten bei 30·0° beobachtet. War ihre E. K. konstant geworden, so wurden sie zu den Druckversuchen benutzt. Nachdem sie in die K. B. eingeführt waren, wurden die Messungen bei 1 Atm. Druck abends ausgeführt. Der Thermostat, in der sich die K. B. befand, blieb nachts auf derselben Temperatur, und am nächsten Morgen wurde dann nochmals bei 1 Atm. Druck gemessen. Sodann erfolgten die Bestimmungen bei verschiedenen Drucken. Waren diese beendet, so brachte man den Thermostaten sofort auf eine andere Temperatur, beliess ihn abends und nachts auf derselben (1 Atm. Druck) und setzte in dieser Weise die Beobachtungen fort. Da nach den Erfahrungen von Ernst Cohen und Sinnige[1]) das Gleichgewicht in den Ketten schneller erreicht wird, falls man von niedern Drucken auf höhere geht (diese Erscheinung ist leicht verständlich, da die Löslichkeit des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei erhöhtem Drucke abnimmt)[2]), so wurde stets in dieser Richtung gearbeitet.

Der definitive Endwert der E. K. bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wurde erst dann festgestellt, wenn sie während etwa $^3/_4$ Stunden (praktisch) unverändert geblieben war.

20. Die nachstehenden Tabellen enthalten die in der beschriebenen Weise ermittelten E. K. des Kompressionsumwandlungselements

Zinkamalgam 10 Gew.-%	gesättigte Lösung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ mit Bodenkörper	Hg_2SO_4-Hg

unterhalb der gesuchten Umwandlungstemperatur, bzw. der Kette.

Zinkamalgam 10 Gew.-%	gesättigte Lösung von $ZnSO_4 . 6H_2O$ mit Bodenkörper	Hg_2SO_4-Hg

oberhalb jener Temperatur.

Tabelle 2.

Druck 1 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
9 Uhr 45 Min.	1·41974
10 „ 0 „	1·41972
10 „ 15 „	1·41977

Wir notieren für diese Kette **1·41974** Volt.

10 Uhr 20 Min. wurde der Druck auf 500 Atm. gebracht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 513 (1909); speziell S. 536.

[2]) Ernst Cohen und L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909) und **69**, 102 (1909).

Tabelle 3.

Druck 500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 45 Min.	1·42587
11 „ 0 „	1·42604
11 „ 15 „	1·42607
11 „ 30 „	1·42607
11 „ 45 „	1·42611
12 „ 0 „	1·42605
12 „ 15 „	1·42609

Mittlerer Endwert **1·42608** Volt.

12 Uhr 20 Min. brachten wir den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 4.

Druck 1000 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
1 Uhr 30 Min.	1·43201
1 „ 45 „	1·43202
2 „ 0 „	1·43221
2 „ 15 „	1·43222
2 „ 30 „	1·43227

Mittlerer Endwert **1·43223** Volt.

2 Uhr 45 Min. wurde der Druck auf 1500 Atm. gebracht.

Tabelle 5.

Druck 1500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Zeit	E. K. in Volt Kette 32
3 Uhr 20 Min.	1·43744	4 Uhr 45 Min.	1·43802
3 „ 30 „	1·43762	5 „ 0 „	1·43814
3 „ 45 „	1·43761	5 „ 15 „	1·43825
4 „ 0 „	1·43757	5 „ 30 „	1·43825
4 „ 15 „	1·43778	5 „ 45 „	1·43819
4 „ 30 „	1·43791	6 „ 0 „	1·43814

Mittlerer Endwert **1·43820** Volt.

21. Nach dieser Versuchsreihe wurde nunmehr eine vollständig analoge bei 30·0° ausgeführt. Die erhaltenen Resultate findet man in den Tabellen 6—9.

Tabelle 6.

Druck 1 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
Abends 11 Uhr	1·41368
Am nächsten Morgen 9 „	1·41368

Endwert **1·41368** Volt.

9 Uhr 25 Min. erhöhten wir den Druck auf 500 Atm.

Tabelle 7.

Druck 500 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 0 Min.	1·42015
10 „ 15 „	1·42019
10 „ 30 „	1·42019
10 „ 45 „	1·42019
11 „ 0 „	1·42019

Mittlerer Endwert **1·42019** Volt.

11 Uhr 5 Min. wurde der Druck auf 1000 Atm. gebracht.

Tabelle 8.

Druck 1000 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
11 Uhr 15 Min.	1·42559
11 „ 30 „	1·42604
11 „ 45 „	1·42604
12 „ 0 „	1·42604
12 „ 15 „	1·42604

Endwert **1·42604** Volt.

12 Uhr 2 Min. brachten wir den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 9.

Druck 1500 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
12 Uhr 30 Min.	1·43093
12 „ 45 „	1·43151
1 „ 0 „	1·43162
1 „ 15 „	1·43166
1 „ 30 „	1·43168
1 „ 45 „	1·43168
2 „ 0 „	1·43168

Mittlerer Endwert **1·43168** Volt.

22. In derselben Weise fortfahrend, wurde bei 35° gefunden:

Tabelle 10.

Druck 1 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
9 Uhr 20 Min.	1·40623
9 „ 45 „	1·40626

Mittlerer Endwert **1·40625** Volt.

9 Uhr 55 Min. wurde der Druck auf 500 Atm. erhöht.

Tabelle 11.

Druck 500 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 15 Min.	1·41260
10 „ 30 „	1·41280
10 „ 45 „	1·41286
11 „ 0 „	1·41284
11 „ 15 „	1·41286
11 „ 30 „	1·41290

Mittlerer Endwert **1·41290** Volt.
11 Uhr 35 Min. brachten wir den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 12.

Druck 1000 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
11 Uhr 45 Min.	1·41829
12 „ 0 „	1·41880
12 „ 15 „	1·41893
12 „ 30 „	1·41891
12 „ 45 „	1·41893
1 „ 0 „	1·41890

Mittlerer Endwert **1·41892** Volt.
1 Uhr 5 Min. war der Druck auf 1500 Atm. gebracht worden.

Tabelle 13.

Druck 1500 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
1 Uhr 50 Min.	1·42446
2 „ 15 „	1·42452
2 „ 40 „	1·42452
3 „ 0 „	1·42452

Mittlerer Endwert **1·42452** Volt.

23. Nach Beendigung dieser Versuche erhöhten wir die Temperatur auf 38·0°, nachdem der Druck wieder auf 1 Atm. gebracht worden war.

Tabelle 14.

Druck 1 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 45 Min.	1·40147
11 „ 0 „	1·40147
11 „ 10 „	1·40147

Endwert **1·40147** Volt.
11 Uhr 20 Min. war der Druck auf 500 Atm. gebracht worden.

Tabelle 15.

Druck 500 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
11 Uhr 30 Min.	1·40719
11 „ 45 „	1·40795
12 „ 0 „	1·40811
12 „ 15 „	1·40813
12 „ 30 „	1·40811
12 „ 45 „	1·40811

Mittlerer Endwert **1·40812** Volt.

1 Uhr 45 Min. brachten wir den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 16.

Druck 1000 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
2 Uhr 5 Min.	1·41423
2 „ 15 „	1·41429
2 „ 30 „	1·41429
2 „ 45 „	1·41427

Mittlerer Endwert **1·41427** Volt.

2 Uhr 45 Min. erhöhten wir den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 17.

Druck 1500 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
3 Uhr 0 Min.	1·41918
3 „ 15 „	1·41978
3 „ 30 „	1·41986
3 „ 45 „	1·41987
4 „ 0 „	1·41987

Mittlerer Endwert **1·41987** Volt.

24. Bei den nachfolgenden Versuchen bei höherer Temperatur waren spezielle Fürsorgen zu nehmen. Wir wissen nämlich (vgl. Tabelle 1), dass der Umwandlungspunkt in der Nähe von 38° liegt bei 1 Atm. Druck. Nun findet die Umwandlung, wie der Dilatometerversuch zeigt, unter Volumzunahme statt; somit steigt die Umwandlungstemperatur bei Druckzunahme. Würde man nun ohne weiteres die Temperatur des Thermostaten oberhalb der Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck bringen, so würde der Übergang in das Hexahydrat erfolgen, während man bei derselben Temperatur und höherm Druck noch die E. K. des Elementes mit $ZnSO_4 . 7 H_2O$ als Bodenkörper messen könnte. Aus diesem Grunde brachten wir den Druck zunächst auf 500 Atm. und erhöhten erst dann die Temperatur des Thermostaten auf 39·5°.

Tabelle 18.

Druck 500 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K in Volt Kette 32
11 Uhr 0 Min.	1·40572
11 „ 15 „	1·40571
11 „ 30 „	1·40565
1 „ 0 „	1·40568
1 „ 15 „	1·40564

Mittlerer Endwert **1·40566** Volt.

1 Uhr 20 Min. erhöhten wir den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 19.

Druck 1000 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
1 Uhr 45 Min.	1·41137
2 „ 0 „	1·41177
2 „ 15 „	1·41187
2 „ 30 „	1·41182
2 „ 45 „	1·41181

Mittlerer Endwert **1·41183** Volt.

2 Uhr 50 Min. war der Druck auf 1500 Atm. gebracht worden.

Tabelle 20.

Druck 1500 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
3 Uhr 15 Min.	1·41734
3 „ 30 „	1·41747
3 „ 45 „	1·41751
4 „ 0 „	1·41747
4 „ 15 „	1·41747

Mittlerer Endwert **1·41748** Volt.

25. Nachdem die Temperatur auf 38·0° gebracht war, sodann der Druck auf 1 Atm., wurde am nächsten Tage der Druck erst auf 1000 Atm. erhöht, sodann die Temperatur auf 42·0°.

Tabelle 21.

Druck 1000 Atm. Temperatur 42·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 0 Min.	1·40807
10 „ 15 „	1·40792
10 „ 30 „	1·40780
10 „ 45 „	1·40771
11 „ 0 „	1·40773
11 „ 15 „	1·40773
11 „ 30 „	1·40771

Mittlerer Endwert **1·40772** Volt.

11 Uhr 35 Min. brachten wir den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 22.

Druck 1500 Atm. Temperatur 42·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32
12 Uhr 0 Min.	1·41339
12 „ 15 „	1·41348
12 „ 30 „	1·41354
12 „ 45 „	1·41337
1 „ 0 „	2·41347

Mittlerer Endwert **1·41346** Volt.

26. Die Temperatur wurde nun auf 38·0° erniedrigt, der Druck auf 1 Atm. gebracht. Am nächsten Tage erhöhten wir den Druck auf 1500 Atm., sodann die Temperatur auf 42·5°.

Tabelle 23.

Druck 1500 Atm. Temperatur 42·5°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Zeit	E. K. in Volt Kette 32
10 Uhr 30 Min.	1·41302	11 Uhr 45 Min.	1·41256
10 „ 45 „	1·41282	12 „ 0 „	1·41257
11 „ 0 „	1·41267	12 „ 15 „	1·41251
11 „ 15 „	1·41269	2 „ 0 „	1·41256
11 „ 30 „	1·41263		

Mittlerer Endwert **1·41255** Volt.

27. Die bei 45·0° erhaltenen Resultate findet man in den Tabellen 24—27. Es wurden jetzt gleichzeitig zwei Ketten in der K. B. untersucht (Kette 32 und 9).

Tabelle 24.

Druck 1 Atm. Temperatur 45·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
9 Uhr 15 Min.	1·39401	1·39396
9 „ 30 „	1·39404	1·39400

Mittlerer Endwert **1·39400** Volt.

9 Uhr 35 Min. erhöhten wir den Druck auf 500 Atm.

Tabelle 25.

Druck 500 Atm. Temperatur 45·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
10 Uhr 0 Min.	1·39944	1·39927
10 „ 15 „	1·39944	1·39927
10 „ 30 „	1·39944	1·39932
10 „ 45 „	1·39948	1·39933

Mittlerer Endwert **1·39938** Volt.

10 Uhr 50 Min. war der Druck auf 1000 Atm. gebracht.

Tabelle 26.

Druck 1000 Atm. Temperatur 45·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
11 Uhr 15 Min.	1·40478	1·40459
11 „ 30 „	1·40489	1·40469
11 „ 45 „	1·40494	1·40473
12 „ 15 „	1·40484	1·40465

Mittlerer Endwert **1·40479** Volt.

12 Uhr 20 Min. erhöhten wir den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 27.

Druck 1500 Atm. Temperatur 45·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
1 Uhr 15 Min.	1·40990	1·40971
1 „ 30 „	1·40992	1·40973
1 „ 45 „	1·40992	1·40975
2 „ 0 „	1·40990	1·40977

Mittlerer Endwert **1·40983** Volt.

28. Nunmehr wurde eine Reihe von Messungen bei 50·0° ausgeführt, die folgende Resultate lieferte:

Tabelle 28.

Druck 1 Atm. Temperatur 50·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
9 Uhr 30 Min.	1·38857	1·38834
9 „ 45 „	1·38840	1·38817
10 „ 0 „	1·38834	1·38813
10 „ 15 „	1·38834	1·38812

Mittlerer Endwert **1·38826** Volt.

10 Uhr 20 Min. erhöhten wir den Druck auf 500 Atm.

Tabelle 29.

Druck 500 Atm. Temperatur 50·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
10 Uhr 45 Min.	1·39383	1·39357
11 „ 0 „	1·39394	1·39370
11 „ 15 „	1·39400	1·39381
11 „ 30 „	1·39398	1·39376
11 „ 45 „	1·39398	1·39377

Mittlerer Endwert **1·39387** Volt.

11 Uhr 50 Min. brachten wir den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 30.

Druck 1000 Atm. Temperatur 50·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Kette 9
1 Uhr 0 Min.	1·39932	1·39906
1 „ 15 „	1·39934	1·39909
1 „ 30 „	1·39936	1·39911
1 „ 45 „	1·39926	1·39902

Mittlerer Endwert **1·39920** Volt.

1 Uhr 50 Min. erhöhte man den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 31.

Druck 1500 Atm. Temperatur 50·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Kette 9
2 Uhr 0 Min.	1·40412	1·40393
2 „ 15 „	1·40434	1·40415
2 „ 30 „	1·40442	1·40421
2 „ 45 „	1·40438	1·40419
3 „ 0 „	1·40443	1·40427
3 „ 15 „	1·40445	1·40428
3 „ 30 „	1·40443	1·40428

Mittlerer Endwert **1·40436** Volt.

29. Schliesslich sei eine der bei 55·0° ausgeführten Reihen hier wiedergegeben:

Tabelle 32.

Druck 1 Atm. Temperatur 55·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Kette 9
9 Uhr 30 Min.	1·38229	1·38184
9 „ 45 „	1·38230	1·38189
10 „ 0 „	1·38235	1·38190

Mittlerer Endwert **1·38213** Volt.

10 Uhr 5 Min. brachten wir den Druck auf 500 Atm.

Tabelle 33.

Druck 500 Atm. Temperatur 55·0°.

Zeit	E. K. in Volt Kette 32	Kette 9
10 Uhr 30 Min.	1·38795	1·38761
10 „ 45 „	1·38814	1·38776
11 „ 0 „	1·38821	1·38788
11 „ 15 „	1·38824	1·38788
11 „ 30 „	1·38814	1·38786
11 „ 45 „	1·38814	1·38778

Mittlerer Endwert **1·38800** Volt.

11 Uhr 50 Min. erhöhte man den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 34.

Druck 1000 Atm. Temperatur 55·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
1 Uhr 0 Min.	1·39352	1·39326
1 „ 15 „	1·39351	1·39327
1 „ 30 „	1·39351	1·39327
1 „ 45 „	1·39346	1·39320

Mittlerer Endwert **1·39338** Volt.

1 Uhr 50 Min. brachten wir den Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 35.

Druck 1500 Atm. Temperatur 55·0°.

Zeit	E. K. in Volt	
	Kette 32	Kette 9
2 Uhr 15 Min.	1·39852	1·39829
2 „ 30 „	1·39857	1·39839
2 „ 45 „	1·39859	1·39841
3 „ 0 „	1·39863	1·39846
3 „ 15 „	1·39862	1·39847

Mittlerer Endwert **1·39854** Volt.

30. Stellen wir die erhaltenen mittlern Endwerte zusammen, so entsteht Tabelle 36.

Tabelle 36.

E. K. in Volt (erste Reihe).

Temperatur	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
25·0°	1·41974	1·42608	1·43223	1·43820
30·0	1·41368	1·42019	1·42604	1·43168
35·0	1·40625	1·41290	1·41892	1·42452
38·0	1·40147	1·40812	1·41427	1·41987
39·5	—	1·40566	1·41183	1·41748
42·0	—	—	1·40772	1·41346
42·5	—	—	—	1·41255
45·0	1·39400	1·39938	1·40479	1·40983
50·0	1·38826	1·39387	1·39920	1·40436
55·0	1·38213	1·38800	1·39338	1·39854

31. Zur nähern Kontrolle dieser Messungen wurden die Versuche mit vier neu dargestellten Ketten wiederholt. Zur Raumersparnis geben wir nur die mittlern Endwerte der gemessenen E. K. an, betonen indes, dass die Übereinstimmung zwischen den Einzelmessungen eine sehr befriedigende war.

Tabelle 37.

E. K. in Volt (zweite Reihe).

Temperatur	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
35·0°	1·40625	1·41271	1·41880	1·42452
42·5	—	—	—	1·41255
45·0	—	1·39946	1·40479	1·40982
50·0	1·38820	1·39383	1·39910	1·40420
55·0	1·38210	1·38780	1·39314	1·39839

32. Die bei 25·0° und den Drucken 1, 500 und 1000 Atm. erhaltenen Werte können wir vergleichen mit den von Ernst Cohen und L. R. Sinnige[1]) erhaltenen. Dass zwischen den verschiedenen Einzelketten kleine Unterschiede in der E. K. vorliegen, wurde bereits damals gezeigt; aus diesem Grunde wurde auch in der vorliegenden Untersuchung stets mehrere Ketten der Messung unterworfen, um in dieser Weise einen Mittelwert erhalten zu können. Tabelle 38 zeigt, dass man auch jetzt den von Cohen und Sinnige gefundenen Druckkoeffizienten zurückfindet.

Tabelle 38.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. in Volt		$\frac{dE}{dp}$ Volt/Atm.	
	C. und S.	C., I. und E.	C. und S.	C., I. und E.
1	1·41999	1·41974		
500	1·42634	1·42608	0·0000127	0·0000127
1000	1·43226	1·43223	0·0000118	0·0000123

33. Stellt man die E. K. der gemessenen Ketten bei konstantem Druck vor als Temperaturfunktion, so können wir mit den Messungen bei 25, 35 und 38° als Grundlage die Beobachtungen an den Ketten, die $ZnSO_4 . 7H_2O$ als Bodenkörper enthalten, zusammenfassen mittels der Gleichungen:

Für 1 Atm. Druck:

$$E_1 = 1·43701 - 0·000221\,t - 0·0000188\,t^2. \quad \text{(A)}$$

Für 500 Atm. Druck:

$$E_{500} = 1·44105 - 0·0000840\,t - 0·0000206\,t^2. \quad \text{(B)}$$

Für 1000 Atm. Druck:

$$E_{1000} = 1·44993 - 0·000263\,t - 0·0000178\,t^2. \quad \text{(C)}$$

Für 1500 Atm. Druck:

$$E_{1500} = 1·46025 - 0·000528\,t - 0·0000140\,t^2. \quad \text{(D)}$$

Ganz analog findet man für die Ketten, die $ZnSO_4 . 6H_2O$ als Bodenkörper enthalten (aus den Messungen der E. K. bei 45, 50 und 55°):

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 536 (1909).

Für 1 Atm. Druck:

$$E_1' = 1{\cdot}42811 - 0{\cdot}000407\,t - 0{\cdot}0000078\,t^2. \qquad \text{(E)}$$

Für 500 Atm. Druck:

$$E'_{500} = 1{\cdot}43277 - 0{\cdot}000418\,t - 0{\cdot}0000072\,t^2. \qquad \text{(F)}$$

Für 1000 Atm. Druck:

$$E_{1000} = 1{\cdot}44475 - 0{\cdot}000681\,t - 0{\cdot}0000046\,t^2. \qquad \text{(G)}$$

Für 1500 Atm. Druck:

$$E_{1500} = 1{\cdot}44331 - 0{\cdot}000429\,t - 0{\cdot}0000070\,t^2. \qquad \text{(H)}$$

34. Berechnen wir nunmehr nach Gleichung (3) auf S. 4 den Schnittpunkt von (A) mit (E), (B) mit (F), (C) mit (G) und (D) mit (H), so findet man in dieser Weise die gesuchten Umwandlungstemperaturen des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bei den Drucken 1, 500, 1000, bzw. 1500 Atm. Das Resultat findet man in Tabelle 39.

Tabelle 39.

Druck in Atm.	Umwandlungstemperatur
1	**38·12°**
500	**39·96**
1000	**41·19**
1500	**42·63**

Wir werden später Gelegenheit finden, diese Ergebnisse zu vergleichen mit denen, die das Kompressionsumwandlungselement dritter Art geliefert hat.

3. Das Kompressionsumwandlungselement dritter Art.

A. Allgemeines.

35. Ermittelt man bei konstantem Druck für verschiedene Temperaturen die E. K. einer derartigen Kette, so wird die Temperatur, bei der die E. K. Null wird, die gesuchte Umwandlungstemperatur sein. Indem man entsprechende Messungen bei verschiedenen Drucken ausführt, wird man die Umwandlungstemperatur bei diesen Drucken finden.

B. Experimentelles.

36. Bei diesen Versuchen brachten wir je ein Clarksches Element mit $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ und eines mit $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ als Bodenkörper in die K. B. (vgl. Fig. 2 u. 5). Die $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ enthaltenden Ketten wurden hergestellt, indem man eine Anzahl $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ enthaltender Ketten in ein auf 60° erwärmtes Ölbad tauchte und sie darin während einer Woche beliess. Vorversuche hatten nämlich ergeben, dass Erwärmen während 3 Tagen nicht genügt, um die letzten Keime von $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ zu zerstören. Dementsprechend schlugen dann die zu kurz erwärmten

Ketten um, sobald man sie auf eine Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur brachte.

Die $ZnSO_4 . 6H_2O$ enthaltenden Ketten sollen nach dem Erwärmen auf 60° sehr langsam im Ölbade abkühlen. Durch langsames Abstellen der Flamme erreicht man, dass das Kühlen etwa 8 bis 10 Stunden erfordert.

Um diesem Umschlagen während des Anlötens der Drähte an die Polschrauben des Deckels der K. B. vorzubeugen, wurde die betreffende Kette während dieser Manipulation in ein Becherglas getaucht, das auf 60° erwärmtes Öl enthielt.

In die K. B. selbst gaben wir, vor dem Einsetzen der Ketten, heisses Öl. Nach dieser Behandlungsweise blieben die Ketten unbegrenzt lange metastabil.

37. Die beiden (stabilen bzw. metastabilen) Ketten konnten in der K. B. mittels einer speziellen Schaltung jede für sich oder auch gegeneinander in die Poggendorff-du Bois-Reymondsche Kombination geschaltet werden.

38. Auch jetzt wurde stets von niedern zu höhern Drucken übergegangen. Im übrigen war das Versuchsverfahren das gleiche wie bei den Kompressionselementen vierter Art.

39. Da wir im vorigen Abschnitt ausführlich die Tabellen gaben, die einen Einblick ermöglichen in die Art und Weise der Gleichgewichtseinstellung der stabilen Ketten, so geben wir hier zur Raumersparnis nur die Messungen an den metastabilen Elementen.

Tabelle 40.

Druck 1 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
9 Uhr 45 Min.	1·41370
10 „ 0 „	1·41370
10 „ 15 „	1·41372

Mittlerer Endwert **1·41371** Volt.

10 Uhr 15 Min. Druck auf 500 Atm.

Tabelle 41.

Druck 500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 45 Min.	1·41872
11 „ 0 „	1·41895
11 „ 15 „	1·41901
11 „ 30 „	1·41905
11 „ 45 „	1·41905
12 „ 0 „	1·41899
12 „ 15 „	1·41905

Mittlerer Endwert **1·41904** Volt.

12 Uhr 20 Min. Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 42.

Druck 1000 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
1 Uhr 30 Min.	1·42414
1 „ 45 „	1·42412
2 „ 0 „	1·42429
2 „ 15 „	1·42430
2 „ 30 „	1·42433

Mittlerer Endwert **1·42431** Volt.

2 Uhr 45 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 43.

Druck 1500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
3 Uhr 10 Min.	1·42901	4 Uhr 45 Min.	1·42932
3 „ 30 „	1·42908	5 „ 0 „	1·42944
3 „ 45 „	1·42900	5 „ 15 „	1·42952
4 „ 0 „	1·42908	5 „ 30 „	1·42952
4 „ 15 „	1·42920	5 „ 45 „	1·42944
4 „ 30 „	1·42929	6 „ 0 „	1·42939

Mittlerer Endwert **1·42946** Volt.

40. Die Messungen bei 30·0° lieferten das folgende Ergebnis:

Bei 1 Atm. war der Endwert **1·40952** Volt.

9 Uhr 25 Min. Druck auf 500 Atm.

Tabelle 44.

Druck 500 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 10 Min.	1·41498
10 „ 15 „	1·41503
10 „ 30 „	1·41503
10 „ 45 „	1·41505
11 „ 0 „	1·41505

Mittlerer Endwert **1·41504** Volt.

11 Uhr 5 Min. Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 45.

Druck 1000 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 25 Min.	1·41989
11 „ 30 „	1·42013
11 „ 45 „	1·42007
12 „ 0 „	1·42011
12 „ 15 „	1·42015

Mittlerer Endwert **1·42012** Volt.

12 Uhr 20 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 46.

Druck 1500 Atm. Temperatur 30·0°.

Zeit	E. K. in Volt
12 Uhr 30 Min.	1·42469
12 „ 45 „	1·42504
1 „ 0 „	1·42506
1 „ 15 „	1·42512
1 „ 30 „	1·42512
1 „ 45 „	1·42512
2 „ 0 „	1·42506

Mittlerer Endwert **1·42510** Volt.

41. Bei 35·0° fanden wir:

Tabelle 47.

Druck 1 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt
9 Uhr 20 Min.	1·40463
9 „ 45 „	1·40460

Mittlerer Endwert **1·40462** Volt.

9 Uhr 55 Min. Druck auf 500 Atm.

Tabelle 48.

Druck 500 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 15 Min.	1·40999
10 „ 30 „	1·41012
10 „ 45 „	1·41018
11 „ 0 „	1·41010
11 „ 15 „	1·41016
11 „ 30 „	1·41018

Mittlerer Endwert **1·41016** Volt.

11 Uhr 35 Min. Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 49.

Druck 1000 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 45 Min.	1·41501
12 „ 0 „	1·41526
12 „ 15 „	1·41537
12 „ 30 „	1·41531
12 „ 45 „	1·41533
1 „ 0 „	1·41528

Mittlerer Endwert **1·41532** Volt.

1 Uhr 5 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 50.

Druck 1500 Atm. Temperatur 35·0°.

Zeit	E. K. in Volt
1 Uhr 50 Min.	1·42009
2 „ 15 „	1·42009
2 „ 40 „	1·42011
3 „ 0 „	1·42007

Mittlerer Endwert **1·42009** Volt.

42. Der Thermostat wurde nachts auf 38·0° gehalten

Tabelle 51.

Druck 1 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 45 Min.	1·40143
11 „ 0 „	1·40143
11 „ 10 „	1·40143

Endwert **1·40143** Volt.

11 Uhr 20 Min. Druck auf 500 Atm.

Tabelle 52.

Druck 500 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 30 Min.	1·40647
11 „ 45 „	1·40687
12 „ 0 „	1·40694
12 „ 15 „	1·40702
12 „ 30 „	1·40697
12 „ 45 „	1·40698

Mittlerer Endwert **1·40698** Volt.

1 Uhr 45 Min. Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 53.

Druck 1000 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Vol
2 Uhr 5 Min.	1·41210
2 „ 15 „	1·41219
2 „ 30 „	1·41217
2 „ 45 „	1·41215

Mittlerer Endwert **1·41215** Volt.

2 Uhr 45 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 54.

Druck 1500 Atm. Temperatur 38·0°.

Zeit	E. K. in Volt
3 Uhr 0 Min.	1·41667
3 „ 15 „	1·41699
3 „ 30 „	1·41703
3 „ 45 „	1·41704
4 „ 0 „	1·41706

Mittlerer Endwert **1·41704** Volt.

43. Nachts wurde die Temperatur des Thermostaten auf 38·0° gehalten (Druck 1 Atm.); am nächsten Morgen brachte man den Druck auf 500 Atm. und erst dann (vgl. § 24, S. 13) die Temperatur auf 39·5°.

Tabelle 55.

Druck 500 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 0 Min.	1·40537
11 „ 15 „	1·40539
11 „ 30 „	1·40539
1 „ 0 „	1·40540
1 „ 25 „	1·40541

Endwert **1·40541** Volt.

1 Uhr 20 Min. Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 56.

Druck 1000 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K. in Volt
1 Uhr 45 Min.	1·41036
2 „ 0 „	1·41057
2 „ 15 „	1·41069
2 „ 30 „	1·41062
2 „ 45 „	1·41063

Mittlerer Endwert **1·41065** Volt.

2 Uhr 50 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 57.

Druck 1500 Atm. Temperatur 39·5°.

Zeit	E. K. in Volt
3 Uhr 15 Min.	1·41539
3 „ 30 „	1·41545
3 „ 45 „	1·41551
4 „ 0 „	1·41547
4 „ 15 „	1·41553

Mittlerer Endwert **1·41550** Volt.

44. Wiederum wurde der Thermostat nachts auf 38·0° gehalten (Druck

1 Atm.). Am nächsten Morgen erhöhten wir den Druck auf 1000 Atm., sodann die Temperatur auf 42·0°.

Tabelle 58.

Druck 1000 Atm. Temperatur 42·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 0 Min.	1·40806
10 „ 15 „	1·40800
10 „ 30 „	1·40790
10 „ 45 „	1·40786
11 „ 0 „	1·40786
11 „ 15 „	1·40786
11 „ 30 „	1·40784

Endwert **1·40784** Volt.

11 Uhr 35 Min. Druck auf 1500 Atm.

Tabelle 59.

Druck 1500 Atm. Temperatur 42·0°.

Zeit	E. K. in Volt
12 Uhr 0 Min.	1·41282
12 „ 15 „	1·41292
12 „ 30 „	1·41300
12 „ 45 „	1·41285
1 „ 0 „	1·41296

Mittlerer Endwert **1·41294** Volt.

45. Nachdem in der Nacht die Temperatur auf 38·0° gehalten war (Druck 1 Atm.), erhöhten wir am nächsten Morgen den Druck auf 1500 Atm., sodann die Temperatur auf 42·5°.

Tabelle 60.

Druck 1500 Atm. Temperatur 42·5°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 30 Min.	1·41261
10 „ 45 „	1·41248
11 „ 0 „	1·41235
11 „ 15 „	1·41239
11 „ 30 „	1·41235
11 „ 45 „	1·41233
12 „ 0 „	1·41229
12 „ 15 „	1·41236
2 „ 0 „	1·41233

Endwert **1·41233** Volt.

46. Fassen wir die Messungen aus den Tabellen 2 bis 23 bzw. 40 bis 60 inkl. zusammen, so entsteht Tabelle 61.

Tabelle 61.

Temperatur	1 Atmosphäre			500 Atmosphären		
	E. K. in Volt		E. K. des Kompressionselements in Millivolt	E. K. in Volt		E. K. des Kompressionselements in Millivolt
	Stabile Kette	Metastabile Kette		Stabile Kette	Metastabile Kette	
25·0°	1·41974	1·41371	6·03	1·42608	1·41904	7·04
30·0	1·41368	1·40952	4·16	1·42019	1·41504	5·15
35·0	1·40625	1·40462	1·63	1·41288	1·41016	2·72
38·0	1·40147	1·40143	0·04	1·40812	1·40698	1·14
39·5	—	—	—	1·40566	1·40541	0·25
42·0	—	—	—	—	—	—
42·5	—	—	—	—	—	—

Temperatur	1000 Atmosphären			1500 Atmosphären		
	E. K. in Volt		E. K. des Kompressionselements in Millivolt	E. K. in Volt		E. K. des Kompressionselements in Millivolt
	Stabile Kette	Metastabile Kette		Stabile Kette	Metastabile Kette	
25·0°	1·43223	1·42431	7·92	1·43820	1·42946	8·74
30·0	1·42604	1·42012	5·92	1·43168	1·42510	6·58
35·0	1·41892	1·41532	3·60	1·42452	1·42009	4·43
38·0	1·41427	1·41215	2·12	1·41987	1·41704	2·83
39·5	1·41183	1·41065	1·18	1·41748	1·41550	1·98
42·0	1·40772	1·40784	—0·12	1·41346	1·41294	0·52
42·5	—	—	—	1·41255	1·41233	0·22

47. Trägt man die E. K. des Kompressionselements als Temperaturfunktion in ein geradwinkliges Koordinatensystem ein, dessen Ordinaten Millivolts, dessen Abszissen Temperaturen angeben, so entsteht Fig. 6. Die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszisse liefern nun die gesuchten Umwandlungstemperaturen bei den entsprechenden Drucken. Die in Fig. 6 abgelesenen Umwandlungstemperaturen sind in der zweiten Spalte von Tabelle 62 angegeben, während die dritte Spalte die früher mit dem Kompressionselement vierter Art gefundenen Umwandlungstemperaturen enthält.

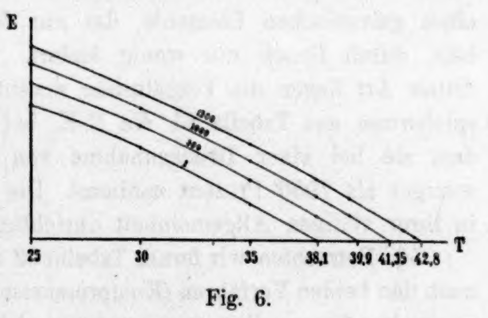


Fig. 6.

Tabelle 62.

Druck in Atm.	Umwandlungstemperatur mit dem Kompressionselement dritter Art	Umwandlungstemperatur mit dem Kompressionselement vierter Art
1	**38·10°**	**38·12°**
500	**39·90**	**39·96**
1000	**41·35**	**41·19**
1500	**42·80**	**42·63**

48. Zunächst möchten wir über die Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. Druck noch folgendes bemerken. Vergleicht man die hier gefundenen Zahlen, 38·10 und 38·12° mit den früher (vgl. S. 2) dilatometrisch ermittelten, so liegt ein ziemlich grosser Unterschied (von etwa 0·4°) vor. Nun ist aber bekanntlich die dilatometrische Methode nur eine orientierende. Befindet man sich sehr nahe zur Umwandlungstemperatur, so muss man sehr lange Zeit (Tage bis Wochen) warten, um mit Sicherheit konstatieren zu können, ob noch eine Änderung des Volumens eintritt. Wir haben deshalb nochmals dilatometrisch den Umwandlungspunkt des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ ermittelt und benutzten ein etwa 100 ccm fassendes Gefäss, das fast ganz mit dem Salze angefüllt wurde. Hierdurch wird die schädliche Thermometerwirkung der Füllflüssigkeit (Petroleum) auf ein geringes reduziert. Indem wir die Beobachtungen während 8 Tagen und Nächten fortsetzten, fanden wir, dass der Umwandlungspunkt (1 Atm.) zwischen 38·10 und 38·20° liegt. Eine auf unsere Veranlassung von Herrn cand. chem. A. M. Valeton ausgeführte Bestimmung mit einem andern Dilatometer bestätigte dieses Ergebnis aufs beste: er fand 38·07°.

49. Zwei Bemerkungen mögen hier schliesslich noch Platz finden. In den meisten Lehrbüchern findet man angegeben[1]), dass sich die E. K. eines galvanischen Elements, das nur feste und flüssige Phasen enthält, durch Druck nur wenig ändert. In dem Kompressionselement dritter Art liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Greifen wir beispielsweise aus Tabelle 61 die E. K. bei 38·0° heraus, so ergibt sich, dass sie bei einer Druckzunahme von 1 auf 1500 Atm. um nicht weniger als 7000 Prozent zunimmt. Die genannte Bemerkung ist also in ihrer völligen Allgemeinheit unrichtig.

50. Betrachten wir ferner Tabelle 62 näher, so ersehen wir, dass die nach den beiden Verfahren (Kompressionselement dritter, bzw. vierter Art) ermittelten Umwandlungstemperaturen nicht völlig übereinstimmen. Hierzu ist zu bemerken, dass den Werten, die mittels des Kompressionselements

[1]) Vgl. z. B. Grundriss der Elektrochemie von Hans Jahn, Wien 1905, S. 322.

dritter Art ermittelt wurden, ein grösserer Wert beizulegen ist als den andern. Es hat sich nämlich bei einer demnächst von Ernst Cohen und P. J. H. van Ginneken zu publizierenden Untersuchung ergeben, dass das 10 Gew.-%ige Zinkamalgam, das in den Ketten den negativen Pol bildet, bei etwa 43° einen Umwandlungspunkt aufweist. Während nun diese Tatsache keinen Einfluss ausübt auf die am Kompressionselement dritter Art ausgeführten Messungen, wo er sich in den beiden Ketten, die das Umwandlungselement bilden, heraushebt, dürfte er sich bei der Kette vierter Art geltend machen.

Die Thermodynamik der hier beschriebenen Kompressionsumwandlungselemente werden wir in einer folgenden Abhandlung erörtern.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren beschrieben, das uns in den Stand setzt, mittels geeigneter Umwandlungselemente den Einfluss des äussern Druckes auf den Umwandlungspunkt reversibler Umwandlungen scharf zu verfolgen.

2. Dieses Verfahren wurde unter Benutzung von Kompressionsumwandlungselementen dritter, bzw. vierter Art auf die Bestimmung des Umwandlungspunktes des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ im Druckintervall 1 bis 1500 Atmosphären angewendet.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Juni 1910.

Die langsame Verbrennung des Schwefels.

Von

Max Bodenstein und Walter Karo.

(Eingegangen am 30. 7. 10.)

Die letzten Jahre haben unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Kinetik der heterogenen chemischen Reaktionen erheblich vermehrt, und wir besitzen heute eine grosse Anzahl von gut untersuchten Beispielen, aus denen hervorgeht, dass diese Vorgänge sich in zwei grosse Klassen scheiden lassen, gleichgültig, ob es sich um ein System fest-flüssig, fest-gasförmig, flüssig-flüssig oder flüssig-gasförmig handelt. Bei den einen stellt sich, natürlich unter geeigneten Versuchsbedingungen, das Verteilungsgleichgewicht sehr schnell her, und die chemische Reaktion verläuft mit messbarer Geschwindigkeit in der gasförmigen oder in der, bzw. einer von den beiden flüssigen Phasen, wobei die verteilbare Reaktionskomponente als gesättigter Dampf, in gesättigter Lösung oder endlich — bei zwei flüssigen Phasen — in einer solchen Konzentration vorhanden ist, wie sie durch den Verteilungssatz gegeben ist. Beispiele solcher Vorgänge sind etwa: die Bildung von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und gesättigtem Schwefeldampf[1]), die Farbstoffbildung aus tertiären Aminen und einer gesättigten Lösung von Diazobenzolsulfosäure[2]) und die Verseifung von Estern in einem Gemenge von Benzol und wässeriger saurer oder alkalischer Lösung[3]).

Bei der andern Gruppe liegt der Fall umgekehrt: in der Reaktionsphase verläuft der chemische Vorgang mit grosser Geschwindigkeit, und die Bewegung des sich lösenden oder verdampfenden Stoffes in diese Phase hinein ist der Zeit beanspruchende Vorgang Dabei stellt sich zwar an der mathematischen Grenzfläche der beiden Phasen auch praktisch momentan das Verteilungsgleichgewicht her, aber die Diffusion von dieser Grenzschicht bis ins Innere der Reaktionsphase braucht Zeit und bestimmt die Geschwindigkeit des gemessenen Vorgangs. Hierher gehören neben manchen andern insbesondere die zahlreichen

---

[1]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 315 (1899).

[2]) Heinrich Goldschmidt und Bürkle, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 370 (1899).

[3]) Heinrich Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 235 (1900).

von Nernst und Brunner[1]) studierten Auflösungen von Basen oder Metallen in Säuren.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei heterogenen Katalysen. Hier vertritt in dem dem ersten analogen Falle eine adsorbierte Schicht die Phase, in welcher die Reaktion sich abspielt; sie steht in dauerndem Adsorptionsgleichgewicht mit der flüssigen oder gasförmigen Phase, und in ihr findet eine langsame chemische Umsetzung statt: dann muss sie natürlich, zum mindesten im wesentlichen, aus den bei der Reaktion verschwindenden Stoffen bestehen. Beispiele hierfür bieten die Katalysen des Knallgases an glasiertem Porzellan, die Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff an flüssigem Selen, die Zersetzung des Antimonwasserstoffs an festem Antimon und ähnliche Vorgänge[2]).

Nicht ganz so vollkommen ist die Analogie für den zweiten Fall, aber sie ist doch immerhin sehr nahe erfüllt: durch eine Adsorptionsschicht — die nun im wesentlichen aus den Produkten der Reaktion besteht — diffundieren mit messbarer Geschwindigkeit die reagierenden Stoffe, um nach Durchsetzung derselben am festen Katalysator praktisch unendlich schnell zu reagieren — wofür die Bildung von Schwefeltrioxyd oder von Wasser am Platin für die Systeme fest-gasförmig, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds[3]), der Chromosalze[4]) und ähnliches für die Systeme fest-flüssig Beispiele bilden.

Es mag auf den ersten Blick merkwürdig erscheinen, dass die untersuchten Reaktionen sich im ganzen befriedigend in diese zwei Grenzfälle scheiden: entweder praktisch unendlich schnelle Einstellung von Verteilungs- oder Adsorptionsgleichgewichten und eine langsame chemische Reaktion oder eine äusserst schnelle chemische Umsetzung mit messbar langsamen Diffusionsvorgängen. In Wahrheit aber wäre das Gegenteil überraschend. Denn die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten variieren in ganz enorm weiten Grenzen, und die Wahrscheinlichkeit ist ausserordentlich gering, dass einmal die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung kommensurabel würde mit der eines Diffusionsvorgangs, der sich mit ihr gleichzeitig bei irgend einem untersuchten Vorgang abspielte. So beobachten wir in Wahrheit bei allen in dieser Richtung systematisch untersuchten heterogenen Reaktionen entweder das eine oder das andere, relativ einfache Schema, und man darf, scheint

---

[1]) Nernst, Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie **47,** 52 und 56 (1904).

[2]) Vgl. für diese und die folgenden Fälle die Zusammenstellung bei Bodenstein und Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie **60,** 46 (1907).

[3]) Bredig und Teletew, Z. f. Elektroch. **12,** 581 (1906).

[4]) Jablcynsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **64,** 748 (1908).

uns, heute wohl sagen, dass in allen Fällen, wo es unmöglich gewesen ist, die untersuchten Vorgänge in die eine oder die andere Gruppe einzuordnen, noch Unsicherheiten, undefinierte Konzentrationen infolge Entmischung der „homogenen" Phase, Überhitzungen infolge zu lebhafter Reaktion, Änderungen der Oberflächengrösse oder Oberflächenbeschaffenheit und ähnliches, vorhanden gewesen sind, die wir heute zwar nicht immer experimentell vermeiden, aber die wir wenigstens experimentell als Störungen erkennen und in ihren Wirkungen charakterisieren könnten.

Zwei Vorgänge nun, bei denen sowohl ein Diffusionsvorgang wie chemische Reaktion gleichzeitig für die gemessene Geschwindigkeit massgebend erscheinen, sind in einer Arbeit von Ewan[1]) aus dem Jahre 1895 beschrieben: die Oxydation von festem Phosphor und von flüssigem Schwefel durch gasförmigen Sauerstoff. Beide Vorgänge zeigen, auch abgesehen von der Tatsache, dass sie sorgfältig untersuchte Beispiele heterogener Reaktionen sind, eine äusserst interessante Erscheinung, die sie mit der in der gleichen Arbeit beschriebenen Oxydation des Aldehyds — als Dampf in homogenem System — teilen: der Sauerstoff geht mit der Potenz $^1/_2$ seiner Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung ein, was auf die Wirksamkeit von Sauerstoffatomen gedeutet worden ist. Unsern Gegenstand anlangend fand Ewan, dass die beobachtete Geschwindigkeit abhängt von dem Produkt der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors, bzw. des Schwefels und der Quadratwurzel aus der Sauerstoffkonzentration, ersteres nach unserer heutigen Auffassung entsprechend einem Diffusionsvorgange, letzteres einer chemischen Umsetzung im homogenen Medium.

Die Oxydation des Phosphors einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen, haben wir nicht unternommen; lohnend dürfte es sein, hat doch fast jede Untersuchung neue, ungeklärte Fragen zurückgelassen. Aber auch sehr grosse Schwierigkeiten wären zu erwarten, da eine konstante Oberfläche des Phosphors wohl nur sehr schwer herstellbar sein dürfte. Wir haben uns darauf beschränkt, die langsame Verbrennung des Schwefels nochmals zu studieren. Natürlich geschah das in der Erwartung, andere Resultate zu erhalten als Ewan. Aber diese Erwartung wurde nicht nur geweckt durch die Tatsache, dass diese Reaktion sich in unser heutiges Schema der heterogenen Reaktionen nicht einordnen liess, sondern auch durch ein paar Punkte in Versuchsanordnung und Berechnung, die uns bedenklich erschienen.

Die erstere schien uns nicht einwandfrei, weil folgendermassen ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 315 (1895).

fahren wurde: Schwefel wurde in einer Kugel eines gläsernen Zweikugelrohrs erhitzt, während die andere — im gleichen Heizbad befindliche — Kugel Natronkalk enthielt, dessen Aufgabe es war, die gebildete schweflige Säure zu beseitigen, so dass eine Messung des verschwindenden Sauerstoffvolumens bei konstantem Druck ein Mass für das Fortschreiten der Reaktion ergab. Das verlangt, abgesehen von den Schwierigkeiten, die der durch die Absorption der schwefligen Säure im Natronkalk mindestens zunächst entwickelte Wasserdampf mit sich bringen müsste, dass diese Beseitigung des Schwefeldioxyds praktisch momentan erfolgt — eine Bedingung, für deren Erfüllung die Form des Gefässes bei der recht erheblichen Reaktionsgeschwindigkeit wohl kaum genügend Sicherheit bietet. Was anderseits die Berechnung anlangt, so wurde in die Stefansche Gleichung für die Verdampfungsgeschwindigkeit:

$$v = c \,.\ln \frac{P}{P - p'} \text{ [1]}$$

für p', dem Dampfdruck des Schwefels bei 159° ein Wert von 11·5 mm eingesetzt, während er in Wahrheit 0·4 mm[2]) beträgt. Die Einführung dieser Grösse lässt die Konstanten der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, P^{1/2} \,.\log \frac{P}{P - p'},$$

die bei Ewan mit fallenden Drucken um etwa 25% zunehmen, jetzt um etwa 50% wachsen — also die auch vorher nicht eben glänzende Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung geht hierbei ganz verloren, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 1.

Druck	$\frac{dv}{dt}$	k_{Ewan}	k_{neu}	k_1 [3])	$k_2 p_1$ [3])
809·8	0·0174	0·0985	2·78	33·6	5·99
587	0·0175	0·0891	2·41	25·0	4·40
380·6	0·0213	0·0820	2·37	24·6	4·30
198·5	0·0356	0·0975	2·87	29·0	5·08
105·6	0·0588	0·118	3·49	29·8	5·15
43·8	0·0946	0·108	3·59	21·3	3·71
819·7	0·0149	0·085	2·48	23·3	4·02
578·7	0·0172	0·082	2·38	24·0	4·17

[1]) v = Verdampfungsgeschwindigkeit, P = Gesamtdruck der Gase, p' = Dampfdruck des verdampfenden Stoffes, c = einer Konstanten.

[2]) Ruff und Graf, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4199 (1907). Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 209 (1908).

[3]) Die Erklärung dieser Grössen findet sich am Ende der Arbeit.

Druck	$\frac{dv}{dt}$	k_{Ewan}	k_{neu}	k_1	$k_2 p_1$
422·2	0·0180	0·088	2·14	19·5	3·37
306	0·0244	0·084	2·45	25·3	4·41
194	0·0315	0·085	2·54	24·1	4·17
147·3	0·0399	0·093	2·79	25·4	4·40
95·9	0·0532	0·098	2·99	23·2	4·05
41·8	0·0938	0·104	3·47	20·0	3·51

Danach schien es uns nicht aussichtslos, eine erneute Untersuchung des Gegenstandes vorzunehmen, und sie hat uns denn in der Tat zu gänzlich abweichenden Ergebnissen geführt.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Da die Bildung von Schwefeldioxyd aus gasförmigem Sauerstoff und flüssigem Schwefel ohne Volumenänderung erfolgt, so liess sich die sonst so bequeme Druckmessung zur Verfolgung der Reaktion nicht anwenden. Die von Ewan benutzte Absorption der schwefligen Säure durch Natronkalk erschien uns, wie schon erwähnt, bedenklich, und so waren wir zu einem etwas umständlichen Arbeitsmodus gezwungen: ein Glasrohr von 24 cm Länge und 4 cm Durchmesser, das „Reaktionsrohr", wurde mit 100 g (bei andern Versuchen 30, bzw. 10 g) Schwefel beschickt und im elektrischen Ofen liegend erhitzt. Sein eines Ende war geschlossen, das andere lief in eine Kapillare aus, die, zunächst zum Rohre zurückgebogen, ein paarmal neben ihm hin und her lief und dann erst aus dem Ofen hinausführte, um dort in einem Glashahn zu enden — ein Umweg, der das Hinausdestillieren von Schwefel befriedigend verhinderte. Dies Reaktionsrohr wurde bei geeigneter Temperatur mehrmals mit der Wasserluftpumpe evakuiert und mit Sauerstoff gefüllt, der, elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt und mit warmem Palladiumasbest von Wassersoff befreit, in einem Gasometer über Schwefelsäure vorrätig gehalten wurde. Am Ende des Versuchs wurde das Reaktionsrohr durch einen Schliff mit dem „Messgefäss" in Verbindung gesetzt, einer beiderseits durch Hähne verschliessbaren 570 ccm fassenden Pipette. Diese wurde, wiederum mit der Wasserluftpumpe, unter Beobachtung des erreichten Enddruckes evakuiert und dann zur bestimmten Zeit durch Öffnen des Hahnes am Reaktionsrohr der Gasinhalt des letztern zum grossen Teil in das Messgefäss übergeführt. In dieser Gasprobe wurde dann nach einer sogleich zu beschreibenden Methode der Gehalt an schwefliger Säure ermittelt und damit der Grad der Umsetzung festgestellt — ein Verfahren, das recht umständlich ist, weil für jede Messung ein neuer Versuch angesetzt werden muss, aber das

anderseits auch zuverlässig ist, weil es keinerlei unkontrollierbare Voraussetzungen enthält[1]).

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah durch Druckmessung bei konstantem (bzw. in bekanntem Verhältnis geändertem) Volumen. Das Messgefäss wurde mit seinem Schliff auf den einen Schenkel eines Quecksilbermanometers aufgesetzt, sein unterer Hahn geöffnet, das Quecksilber dann auf eine Marke im Stiel des Messgefässes eingestellt und durch Beobachtung der beiden Quecksilbermenisken der Druck von Sauerstoff und schwefliger Säure ermittelt. Dann liess man durch den obern Hahn ein bestimmtes Quantum (20 bis 50 ccm) Jodjodkaliumlösung einfliessen, welche die schweflige Säure absorbierte, stellte das Quecksilber wieder auf die Marke ein, und erhielt so den Druck des Sauerstoffs allein. Beide Messungen sind aber nicht unmittelbar zu verwerten, sondern erst nach Anbringung mannigfacher Korrekturen.

Von beiden sind zwei Grössen abzuziehen: erstens der Druck, den der im schädlichen Raum des Reaktionsgefässes befindliche Sauerstoff im Messgefäss ausübt — $760 \cdot \frac{\text{Volumen des schädlichen Raumes}}{\text{Volumen des Messgefässes}}$ mm — zweitens der Druck der Luft, die in dem nur mit der Wasserluftpumpe evakuierten Messgefäss zurückgeblieben war. Die Messung des von schwefliger Säure befreiten Sauerstoffes bedarf aber ausserdem noch weiterer Korrekturen: durch das Volumen a der eingeflossenen Jodjodkaliumlösung ist das Volumen des Gases verkleinert von 570 auf $570 - a$ ccm und der Druck entsprechend vergrössert worden; dem Druck der Gase hat sich der Dampfdruck der Jodkaliumlösung ($^1/_2$-norm. KJ, $^1/_{12}$-norm. J_2) addiert, der der Tension des reinen Wassers gleich gesetzt wurde; und schliesslich liegt auf dem Quecksilber über der Marke noch das Gewicht der Jodkaliumlösung. Der von diesem ausgeübte Druck wurde leicht experimentell direkt gemessen: es wurde nach Öffnen des obern Hahns, also mit dem Druck der Atmosphäre über beiden Schenkeln, der Niveauunterschied der beiden Quecksilberkuppen abgelesen.

Ein Beispiel mag diese Rechnungen und die Grösse der Korrekturen illustrieren, es ist der Versuch 6 der Tabelle 2, S. 37:

Druck der gesamten Gase 158·9 mm $= p_1$

Korrektur für den schädlichen Raum des Reaktionsrohrs 3·9 mm $= \pi_1$,

Druck der im Messrohr zurückgebliebenen Luft 12·3 mm $= \pi_2$,

---

[1]) Dass neben SO_2 kein SO_3 in nachweisbaren Mengen sich bildet, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen.

Druck nach Einlauf von 40 ccm Jodkaliumlösung 125·3 mm $= p_2$, Druck der Jodkaliumlösung 4·5 mm $= \pi_3$, Dampfdruck derselben (22°) 19·7 mm $= \pi_4$.

Das ergibt für $SO_2 + O_2$:

$$
\begin{aligned}
p_1 &= 158{\cdot}9 \\
\pi_1 &= -3{\cdot}9 \\
-\pi_2 &= -12{\cdot}3 \\
\hline
SO_2 + O_2 &= 142{\cdot}7 \text{ mm}
\end{aligned}
$$

und für O_2:

$$
\begin{aligned}
p_2 &= 125{\cdot}3 \\
-\pi_3 &= -\ 4{\cdot}5 \\
-\pi_4 &= -19{\cdot}7 \\
\hline
101{\cdot}1 \cdot \frac{570-40}{570} &= \quad 94{\cdot}0 \\
-\pi_1 &= -\ 3{\cdot}9 \\
-\pi_2 &= -12{\cdot}3 \\
\hline
O_2 &= \quad 77{\cdot}3 \text{ mm}
\end{aligned}
$$

Diese Korrekturen sind nun alle derart, dass sie mit grosser Genauigkeit ermittelt werden können; es kann als maximaler, aber wohl kaum erreichter Fehler angenommen werden, dass ihre Summe um 1 mm falsch wird, ein Fehler, dessen Gewicht noch dadurch eingeschränkt wird, dass er für $SO_2 + O_2$ und für O_2 ungefähr gleich gross sein muss und daher für das Verhältnis der beiden, das in die weitere Rechnung eingeht, von geringerer Bedeutung ist.

Das gilt allerdings nur, solange mit reinem Sauerstoff von Atmophärendruck gearbeitet wurde, und die Drucke der beiden Gase sich in der Grössenordnung des mitgeteilten Beispieles halten. Bei später angestellten Versuchen mit Luft oder mit Sauerstoff von $^1/_2$ oder $^1/_3$ Atmosphären Druck fallen die Unsicherheiten schon mehr ins Gewicht; die Resultate der Versuche sind zwar durchaus noch brauchbar, aber nicht mehr von der gleichen Exaktheit wie jene.

Natürlich liefert uns diese Analyse nur das Verhältnis, nicht die absoluten Mengen der beiden Gase, da ja ein unbekanntes Gasquantum zur Analyse dem Reaktionsgefäss entnommen wurde. Aber das Verhältnis genügt vollkommen, um den Fortschritt der Reaktion zu verfolgen.

Das erste Resultat unserer Beobachtungen war nun, dass bei der von Ewan angewandten Temperatur von 159° noch praktisch gar keine Verbrennung des Schwefels zu beobachten war, obschon wir auf das gleiche Gasvolumen viel mehr Schwefel benutzten, als er — 100 g auf

etwa 260 ccm, gegen 1—2 g auf 60—70 ccm. Wir werden auf diesen Unterschied noch weiter unten zurückkommen, er zwang uns, mit der Temperatur fast 100° hinaufzugehen, und zwar sind unsere Messungen fast durchweg bei 252° ausgeführt worden.

Diese ergaben nun im Gegensatz zu Ewan einen äusserst einfachen Reaktionsverlauf: den einer ersten Ordnung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 2.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k.10^5$
1	60	19·2	127·3	0·131	102·2
2	90	29·5	113·5	0·206	111·5
3	120	35·9	102·2	0·260	109·0
4	150	45·0	97·6	0·316	109·8
5	180	53·2	93·1	0·363	109·1
6	240	64·9	77·8	0·455	109·8
7	180	52·0	91·0	0·364	109·1
8	180	50·7	87·6	0·368	110·3
9	240	63·9	76·4	0·456	110·1
10	300	73·4	64·6	0·535	109·9
11	360	85·0	54·2	0·615	113·8
12	420	89·0	47·7	0·651	108·9
13	480	97·8	41·7	0·701	109·3
				Mittel	109·4

Die Tabelle gibt die Nummer der Versuche, die Dauer derselben in Minuten, die an der Gasprobe gemessenen Drucke von schwefliger Säure und Sauerstoff in mm *Hg*, den umgesetzten Anteil und die Konstante der Gleichung der ersten Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x), \qquad k = \frac{1}{t}.\log\frac{a}{a-x}.$$

Diese bleibt von 13·1 bis 70·1% Umsatz unverändert, bei vortrefflicher Übereinstimmung der Einzelwerte, die Reaktion folgt also exakt dem einfachsten Gesetz.

Die Versuche der Tabelle 1 wurden nicht in der wiedergegebenen Reihenfolge angestellt; vielmehr umfassen sie zwei Serien, die mit zwei verschiedenen, in ihren Dimensionen möglichst übereinstimmenden Gefässen durchgeführt wurden; die ersten Versuche waren Nr. 8 bis 13, dann folgte Nr. 7 — diese mit dem ersten Gefäss. Die Tatsache, dass Versuch 7 das gleiche Resultat gibt wie Versuch 8, bewies uns, dass während der mehrtägigen Benutzung keine Änderungen aufgetreten waren, die die Reaktion beeinflusst hätten. Dann erst folgten die Versuche 1 bis 6 mit einem zweiten Reaktionsrohr — und mit völligem Anschluss an die ältern Messungen.

Auch eine zweite Serie, mit einem dritten Reaktionsgefäss führte zu praktisch identischen Resultaten:

Tabelle 3.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
1	142	41·7	99·0	0·296	107·5
2	170	48·8	87·8	0·357	113·0
3	180	50·5	84·6	0·374	112·9
4	180	49·3	84·7	0·368	110·7
5	270	68·8	68·4	0·501	112·0
6	420	86·1	46·9	0·647	107·8
				Mittel	110·6

Aus dieser Übereinstimmung des Reaktionsverlaufes mit dem Gesetz der ersten Ordnung kann nun für das Wesen der Reaktion noch nicht viel gefolgert werden: sie kann sich in der homogenen Gasphase zwischen gesättigtem Schwefeldampf und molekularem Sauerstoff abspielen, sie kann an der Schwefeloberfläche ihren Sitz haben, sie könnte selbst in der flüssigen Phase zwischen gelöstem Sauerstoff und Schwefel stattfinden; eine Entscheidung darüber ist noch nicht möglich.

Wir variierten daher die Oberfläche des Schwefels, indem wir das Rohr mit geringern Schwefelmengen beschickten, und erhielten damit folgende Resultate:

Tabelle 4.

30 g Schwefel.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
1	60	17·5	134·3	0·115	88·7
2	120	33·9	116·6	0·225	92·3
3	180	47·7	104·6	0·314	90·7
4	300	70·9	80·2	0·469	91·7
5	360	80·2	70·9	0·531	91·5
6	420	86·9	63·2	0·579	89·5
				Mittel	90·7

Tabelle 5.

10 g Schwefel.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
1	60	12·4	150·4	0·076	57·5
2	180	36·7	121·5	0·232	63·7
3	180	36·0	127·1	0·221	60·2
4	240	45·4	112·9	0·287	61·2
5	240	46·5	111·9	0·294	62·9
6	300	56·2	103·5	0·352	62·8
7	360	63·4	97·6	0·396	60·4
8	420	70·7	90·2	0·439	59·9
				Mittel	61·0

Ein Rückgang der Geschwindigkeit mit der Abnahme der Schwefelmenge ist unverkennbar; ihn quantitativ anzugeben, ist nicht ganz exakt — aber immerhin mit hinreichender Sicherheit möglich. Der Schwefel befand sich mit annähernd rechteckiger Oberfläche am Boden des horizontal gelagerten Reaktionsrohres. Seiner Tendenz, an die übrigen Teile des Gefässes zu destillieren, wurde dadurch entgegengewirkt, dass das Gefäss oben mit einem Netzwerk von Nickeldraht belegt war, das durch einen schwachen Strom ein wenig geheizt wurde, und so die übrigen Gefässteile etwas wärmer hielt als den Boden.

Die Oberfläche des Schwefels liess sich nun — natürlich nur nach dem Erkalten — leidlich genau ausmessen, sie ergab sich zu 3·5 . 22·6 = 79·1 qcm für 100 g, 2·8 . 21·9 = 61·3 qcm für 30 g und zu 1·8 . 20·9 = 37·6 qcm für 10 g Schwefel. Diese Oberflächen verhalten sich wie 1 : 0·77 : 0·48; die drei Geschwindigkeitskonstanten 109·8, 90·7 und 61·0 dagegen wie 1 : 0·83 : 0·56. Eine angenäherte Übereinstimmung ist also unverkennbar, und man kann annehmen, dass die Abweichungen auf Versuchsfehlern beruhen; denn die Ausmessung der Schwefeloberflächen ist natürlich nur mit bescheidener Genauigkeit möglich, und ausserdem verhinderte die oben erwähnte Zusatzheizung nicht vollständig das Wegdestillieren des Schwefels: an den halbkugeligen Enden des Reaktionsrohres fanden sich immerhin merkliche Beschläge von Schwefeltropfen vor, die ihre Oberfläche der der Hauptmasse addierten und so die kleinern Oberflächen relativ stärker wachsen liessen als die grössern.

Die Vereinigung von Schwefel und Sauerstoff vollzieht sich also mit einer Geschwindigkeit, die proportional der Oberfläche des Schwefels ist, hat daher ausschliesslich in dieser Oberfläche ihren Sitz. Da war es uns nun überraschend, dass die schweflige Säure keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben schien, da andernfalls die einfache Gleichung der ersten Ordnung kaum hätte gelten können. Immerhin, diese hätte vielleicht durch irgendwelche Kombinationen beschleunigender und hemmender Faktoren zustande kommen können —, und wir haben daher noch Versuche mit abgeänderten Sauerstoffkonzentrationen ausgeführt, die einmal durch Verwendung reinen Sauerstoffs unter verringertem Druck, das andere Mal durch Benutzung von Sauerstoff-Stickstoffgemengen erzielt wurden.

Zu dem erstern diente das mit 30 g Schwefel beschickte Rohr, und die Ergebnisse zeigen die Tabellen 6 und 7.

Tabelle 6.

30 g Schwefel. Sauerstoffdruck 375 mm.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	k
1	180	21·2	53·7	0·283	80·3
2	300	31·7	41·5	0·433	82·2
3	420	39·8	32·8	0·548	82·1
4	420	40·1	33·1	0·548	82·1
				Mittel	81·3

Tabelle 7.

30 g Schwefel. Sauerstoffdruck 241 mm.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	k
1	300	19·4	25·0	0·437	83·2
2	360	22·5	22·3	0·502	84·2
3	420	25·4	20·3	0·556	83·9
				Mittel	83·8

Für die Messungen mit Stickstoff-Sauerstoffgemengen diente ein Reaktionsgefäss mit 100 g Schwefel, das die Zahlen der beiden folgenden Tabellen lieferte:

Tabelle 8.

100 g Schwefel. 52 % Sauerstoff.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
1	120	12·9	39·8	0·245	101·5
2	195	21·2	30·9	0·407	116·5
3	225	22·9	30·0	0·433	109·7
4	240	23·2	27·3	0·459	111·3
5	300	27·5	26·3	0·511	103·6
6	360	30·6	22·9	0·585	102·3
7	390	30·9	20·8	0·598	101·3
8	420	33·6	17·4	0·659	111·2
9	500	36·8	15·3	0·706	106·4
				Mittel	107·1

Tabelle 9.

100 g Schwefel. 21 % Sauerstoff.

Nr.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
1	315	10·7	10·3	0·509	98·5
2	360	11·6	9·4	0·552	97·0
3	370	12·4	8·6	0·590	104·2
				Mittel	99·9

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte der Konstanten zeigt folgendes Bild:

Tabelle 10.

30 g Schwefel.		100 g Schwefel.	
Druck	$k \cdot 10^5$	% O_2	$k \cdot 10^5$
760 mm	90·7	100	109·8
375 mm	81·3	52	107·1
241 mm	83·8	21	99·9

Daraus folgt, dass mit abnehmender Anfangskonzentration die Geschwindigkeit unverkennbar ein wenig abnimmt; aber der Abfall ist nicht gross, er erreicht kaum 10%, ist auch ein unregelmässiger insofern, als in der Reihe der wechselnden Sauerstoffdrucke die mittlere Zahl die kleinste ist, und in der Reihe der Sauerstoff-Stickstoffgemenge der Abfall sich fast ausschliesslich von der zweiten zur dritten Zahl vollzieht. Man kann ihn daher auf Versuchsfehler zurückführen: die Korrekturgrössen, die bei unserer Analyse anzubringen sind, nähern sich bei kleinern Absolutwerten der Drucke von Sauerstoff und schwefliger Säure diesen schon recht bedenklich und machen ihre Bestimmung unsicher. So widersprechen diese Versuche mit wechselnden Anfangskonzentrationen des Sauerstoffs jedenfalls nicht der Anwendung der Gleichung der ersten Ordnung auf unsern Vorgang und beweisen, dass tatsächlich nur die Konzentration des Sauerstoffs — neben der Schwefeloberfläche — die Geschwindigkeit bestimmt, nicht die der schwefligen Säure oder die etwa beigemengten Stickstoffs.

Es erübrigte nun noch, den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zu ermitteln. Dazu wurden mit 100 g Schwefel bei 247° und 242°, mit 30 g Schwefel bei 242° einige Messungen angestellt, die nachstehende Ergebnisse lieferten:

Tabelle 11.

100 g Schwefel.

Temp.	t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
247°	150	36·4	110·3	0·248	82·1
	180	42·1	103·8	0·288	82·6
	300	61·9	80·7	0·434	82·4
	360	70·0	73·1	0·489	81·0
				Mittel	82·0
242°	120	23·5	128·0	0·155	61·0
	180	31·9	117·6	0·213	57·9
	240	42·8	105·8	0·288	61·5
	240	42·6	108·5	0·282	59·9
	360	56·5	91·6	0·381	58·0
				Mittel	59·4

Tabelle 12.

30 g Schwefel 242°.

t	SO_2	O_2	Umsatz	$k \cdot 10^5$
180	27·4	128·0	0·176	46.9
240	36·2	117·0	0·236	48·8
300	45·8	107·7	0·298	51·3
360	51·5	101·3	0·337	49·6
			Mittel	49·2

Tabelle 13.

100 g Schwefel.			30 g Schwefel.		
Temp	$k.10^5$	n	Temp	$k.10^5$	n
252	109·8		252	90·7	
		1·80			1·87
247	82·0		242	49·2	
		1·91			
242	59·4				

Der Temperaturkoeffizient ist also, zumal in Anbetracht der ziemlich hohen Versuchstemperatur, ein recht grosser, pro 10° wächst die Geschwindigkeit auf das 1·87 fache.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Diese Tatsache deutet darauf hin, dass es eine chemische Reaktion ist, deren Geschwindigkeit gemessen wurde, und sie führt im Verein mit den übrigen Ergebnissen des Experiments zu folgender Vorstellung: Der massgebende Vorgang vollzieht sich an der Oberfläche des Schwefels — da die Geschwindigkeit dieser letztern proportional ist. Auf dieser Oberfläche haben wir natürlich eine Schicht von adsorbierten Gasen, die ausser Schwefeldampf Sauerstoff, schweflige Säure und bei einzelnen Versuchen Stickstoff enthielt. Von ihnen sei zunächst nur der Sauerstoff ins Auge gefasst. Da wir sehr hoch über dessen Siedepunkt arbeiten, kann für sein Adsorptionsgleichgewicht die Gleichung als gültig angesehen werden:

$$m_{\text{adsorbiert}} = \alpha \cdot C^1_{\text{Gas}},$$

die adsorbierte Menge ist der Konzentration in der Gasphase direkt proportional. Der adsorbierte Sauerstoff reagiert nun mit dem in dieser Adsorptionsschicht in konstanter Konzentration oder konstanter Menge vorhandenen adsorbierten Schwefeldampf oder — wenn man den Begriff des adsorbierten Schwefeldampfs vermeiden will — mit dem flüssigen Schwefel, und die Geschwindigkeit dieser langsam verlaufenden chemischen Reaktion — mit grossem Temperaturkoeffizienten — ist es, welche von uns gemessen wurde. Für sie würde gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 . m_{\text{ads.}} . S = (k_1 . S . \alpha) . C_{\text{Gas}} = k . C_{O_2}$$

wo S die konstante Konzentration des Schwefels bedeuten soll.

Damit bildet die untersuchte Reaktion ein weiteres Beispiel für die vom Zerfall des Antimonwasserstoffes vertretenen Gruppen heterogener Gasreaktionen — aber mit einigen nicht uninteressanten Abweichungen. Beim Antimonwasserstoff hatte sich gezeigt, dass er wenig über seinem Siedepunkt an Flächen von bereits abgeschiedenem Antimon zerfällt nach einer Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, C_{SbH_3}^{0.6}$$

und mit grossem Temperaturkoeffizienten, was zu der Deutung führt, dass der adsorbierte Antimonwasserstoff

$$- \, m_{adsorbiert} = \alpha \,.\, C_{Gas}^{0.6} \, -$$

in langsamer chemischer Reaktion zerlegt wird. In diesem Falle war es offenbar berechtigt, auf die neben dem SbH_3 vorhandenen Gase keine Rücksicht zu nehmen; neben der Adsorption des erstern kommt erstens die seines Zersetzungsprodukts Wasserstoff zweifellos gar nicht in Betracht, und zweitens ist es natürlich nur der erstere, der eine chemische Reaktion erleidet.

In unserem Falle liegen die Verhältnisse nach beiden Seiten anders. Um die zweite vorwegzunehmen: es reagiert nicht ein Stoff für sich, sondern es reagieren zwei miteinander, Sauerstoff und Schwefel. Beim Antimonwasserstoff war es gleichgültig, ob man annahm, es sei die Masse des adsorbierten Stoffes massgebend, von der pro Zeiteinheit ein gewisser Bruchteil zerfalle, oder die Konzentration desselben, beide Annahmen führen zum selben Resultat. Hier aber, wo Sauerstoff und Schwefel aufeinander einwirken, ist schwer einzusehen, wie man über die van 't Hoffsche Grundannahme hinwegkommen soll, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben ist durch die Häufigkeit der Zusammenstösse von Sauerstoff- und Schwefelmolekeln unter geeigneten Bedingungen, eine Grösse, die ihrerseits wieder dem Produkt der Zahl der beiderseitigen Molekeln in der Raumeinheit, der Konzentrationen proportional ist. Nun kann man allerdings sicherlich nicht von einer Konzentration irgend eines Stoffes in der Adsorptionsschicht schlechthin sprechen. Diese Schicht ist ja eine Übergangsschicht, eine Schicht von wenig mehr als den molekularen Dimensionen, innerhalb welcher die Eigenschaften des festen Stoffes, bzw. der Flüssigkeit in unserem Falle, zwar sehr schnell, aber immerhin stetig in die des Gases übergehen, also eine Schicht, die auf wenige $\mu\mu$ nebeneinander reine Flüssigkeit, schwächer und stärker verdünnte Flüssigkeit, stärker und schwächer kondensiertes Gas und reines Gas enthält, in der also alle Konzentrationen auf kürzeste Entfernungen ihre Werte wechseln[1]). Aber von mittlern Konzentrationen wird man ohne Bedenken sprechen können, und unsere Beobachtungen führen dazu, dass die mittlere Konzentration des Sauerstoffes — mit der des Schwefels — die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt[2]), nicht schlechthin die Masse des adsorbierten Sauer-

[1]) Vgl. z. B. Freundlich, Kapillarchemie, S. 13.

[2]) Zu analogen Resultaten führen die Beobachtungen über die völlig analoge

stoffes, und insofern bringen sie einen Fortschritt gegenüber den Schlüsen, die man aus der Zersetzungsgleichung des Antimonsauerstoffes ziehen konnte.

Aber sie erlauben noch eine weitere Folgerung. Es entsteht an Stelle des Sauerstoffes schweflige Säure, die leichter adsorbierbar ist, weil sie leichter kondensiert werden kann. Sie wird also mit dem Fortschreiten der Reaktion in immer steigendem Masse, und zwar sehr bald stärker als Sauerstoff, in der Adsorptionsschicht sich vorfinden — und trotzdem hat sie keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Vorganges[1]). Das mag überraschen und hat uns, ehrlich gesagt, sehr überüberrascht; denn es liegt nahe, sich vorzustellen, dass die Sauerstoffkonzentration in der Adsorptionsschicht durch das Hinzutreten der schwefligen Säure zurückgeht, dass diese als Verdünnungsmittel wirke. Aber diese Vorstellung, so nahe sie zunächst liegen mag, ist falsch: die durch die molekularen Kräfte gegebene Dicke der Adsorptionsschicht ist nicht variabel (höchstens vielleicht in engen Grenzen variabel insofern, als die Oberflächenspannung Flüssigkeit | Gas mit der Zusammensetzung der Gasphase in bescheidenem Masse sich ändert). In gleich dicker Sohicht, also in gleichem Volumen, findet sich also in unserem Falle anfangs nur Sauerstoff und Schwefel, später allerdings daneben mehr und mehr schweflige Säure. Ihr Hinzutreten bedeutet aber, da das Volumen konstant bleibt, nichts anderes, als etwa die Beimischung von Stickstoff zu einem reagierenden Gasgemenge, die den Partialdruck desselben nicht ändert. Sie kann daher die Konzentration der erstern nicht variieren und beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit ebenso wenig, wie etwa der entstehende Invertzucker die Hydrolyse des Rohrzuckers oder ein Zusatz von Stickstoff die Geschwindigkeit, mit der Jodwasserstoff zerfällt; „indifferente“ Zusätze haben auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der Adsorptionsschicht ebenso wenig Einfluss, wie auf die in massigen homogenen Medien.

Mit dieser Auffassung einer Adsorptionsschicht von konstanter Dicke — mit variabler Konzentration — geraten wir in einen scheinbaren Widerspruch mit der Deutung, die Bodenstein und Fink[2]) ihren Messungen über die Bildung von Schwefeltrioxyd an Platin ge-

Vereinigung von Wasserstoff und Selen, sowie über die Katalyse von Knallgas an glasiertem Porzellan; diese sogar insofern noch bestimmter, als hier zwei variable Konzentrationen, die von Sauerstoff und Wasserstoff in Betracht kommen. Doch sind diese Konsequenzen explicite noch nicht gezogen worden. Vgl. Bodenstein und Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 62 (1907).

[1]) Auch hierfür gilt das in der vorigen Fussnote Gesagte.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1907).

geben hatten. Hier hemmte das gebildete Trioxyd, und diese Tatsache fassten die Verfasser so auf, dass sich auf dem Platin eine immer dicker werdende Adsorptionsschicht eben des Trioxyds bilde, durch welche schweflige Säure und Sauerstoff mit der gemessenen Geschwindigkeit diffundieren, um sich am Platin dann praktisch momentan zu vereinigen. Die Hemmung durch Trioxyd wurde also als Vergrösserung des Diffusionsweges, d. h. als Vermehrung der Dicke der Adsorptionsschicht angesehen, und diese Vorstellung stimmte mit all ihren Konsequenzen aufs beste mit den Beobachtungen.

Aber es ist schon in jener Arbeit ausdrücklich gesagt[1]), dass wir nicht unterscheiden können, ob bei gleichbleibender Konzentration die Dicke der Schicht oder bei gleichbleibender Schichtdicke ihre Konzentration, ihre Dichtigkeit wächst. Beide Vorstellungen führen zu den gleichen Folgerungen. Nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit müssen wir eine konstante Dicke der Adsorptionsschicht annehmen und die Änderungen in ihrer Dichte suchen — womit natürlich am Ergebnis der Trioxydarbeit nicht das Mindeste geändert wird.

Mit allen diesen Beobachtungen und Überlegungen können wir also die allmähliche Verbrennung des Schwefels in die durch die Zersetzung des Antimonwasserstoffes zuerst exakt charakterisierte Gruppe heterogener Gasreaktionen einreichen: in der auf der Oberfläche des flüssigen Schwefels adsorbierten Übergangsschicht findet die Vereinigung von Sauerstoff und Schwefel statt mit einer Geschwindigkeit, die der Konzentration der erstern in dieser Schicht proportional ist, einen grossen Temperaturkoeffizienten besitzt und unabhängig ist von der gebildeten schwefligen Säure, mithin für die Reaktion in der Adsorptionsschicht ganz die gleichen Erscheinungen aufweist, wie wir an chemischen Reaktionen in homogener massiger Phase zu sehen gewöhnt sind.

Soweit die Ergebnisse unserer Untersuchung. Wie aber ist es möglich, dass diese so völlig andere sind, als die von Ewan? Denn wenn wir ganz absehen von der Gleichung, durch welche dieser seine Versuchsergebnisse darstellt: bei uns die denkbar einfachste Form der Reaktion, bei ihm ein Umsatz, der mit steigender Verdünnung des reagierenden Sauerstoffes nicht nur relativ, sondern absolut sehr stark zunimmt: bei 819·7 mm Druck werden pro Minute 0·0149 ccm Sauerstoff absorbiert, bei 41·8 mm 0·0938 ccm (auf 819·7 mm umgerechnet) also mehr als das Sechsfache.

Nun wir glauben, der Grund ist ein sehr einfacher: es liegen

[1]) S. 27; auch Fussnote 1 auf S. 40 der Dissertation von Fink.

unsern beiden Untersuchungen völlig verschiedene Vorgänge zugrunde. Wir haben bei 252° unsere Reaktion in vielen Stunden nicht zu Ende gebracht, für 10° Temperaturfall fällt ihre Geschwindigkeit auf fast die Hälfte, also bei seiner Versuchstemperatur von 159° ist ihre Geschwindigkeit winzig — während die von ihm untersuchte Reaktion in zwei Stunden praktisch zu Ende ist. Das kann nicht der gleiche Vorgang sein — und es lässt sich leicht ein anderer angeben, auf den dann auch die beobachtete Geschwindigkeitsgleichung ungefähr passen muss. Er erhitzt seinen Schwefel neben Natronkalk; der Schwefel destilliert durch den ihm gegenüber indifferenten Sauerstoff zum Natronkalk, bildet hier Polysulfide und Thiosulfate, die beide höchst oxydabel sind, zumal in ihrer feinen Verteilung, und im Moment ihrer Entstehung die entsprechende Menge Sauerstoff verbrauchen. Der Zeit beanspruchende Vorgang ist also die Verdampfung des Schwefels und seine Bewegung zum Natronkalk, durch ein Medium hindurch, das dauernd an Dichte abnimmt, ein Vorgang, der natürlich bei niedrigem Druck des diffusionshemmenden Sauerstoffes schneller gehen muss als bei hohem.

Es müsste für ihn etwa die Gleichung von **Stefan** für die Verdampfungsgeschwindigkeit gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot \log \frac{P}{P - p_1}\,^{1)},$$

oder eine Diffusionsgleichung etwa von der Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot \frac{p_1}{P},$$

die erstere liefert „Konstanten", die von 71 auf 28, die zweite solche, die von 12 auf 3·9 fallen — also quantitativ jedenfalls keine Übereinstimmung. Aber eine solche ist auch nicht zu erwarten. Denn der Diffusion superponiert sich die Konvektion mit Beträgen, die vom Druck des Gases ungefähr unabhängig sein dürften, also pro Zeiteinheit mit dem gleichen Volumen Gas auch das gleiche Quantum Schwefel überführen. Nimmt man an, dass dieses letztere äquivalent ist 0·01 ccm Sauerstoff, so würde die Geschwindigkeit des Vorganges etwa sein:

$$-\frac{dv}{dt} = 0{\cdot}01 + k_1 \cdot \log \frac{P}{P - p'}, \quad \text{oder:} \quad -\frac{dv}{dt} = 0{\cdot}01 + k_3 \cdot \frac{p_1}{P},$$

und das trifft so exakt zu, wie man es bei einem derartig wenig definierten Vorgange wirklich nicht erwarten sollte. Die Werte von k_1 und $k_3 \cdot p_1$ sind in die Tabelle 1, S. 33 bereits aufgenommen und zeigen eine überraschend gute Übereinstimmung — abgesehen von dem

[1]) Siehe oben S. 33.

ersten Wert, der aber einer ungenauen und durch den Parallelversuch nicht bestätigten Messung entspricht.

Übrigens stimmt mit dieser Auffassung des Vorganges noch eine Beobachtung von Ewan überein, dass nämlich die Reaktion anfangs immer zu grosse Geschwindigkeit zeigte: es war vor dem Einströmen des Sauerstoffes bereits ein gewisses Quantum Schwefel zum Natronkalk destilliert, und der so erzeugte Vorrat von Sulfiden absorbierte begierig den ankommenden Sauerstoff.

Danach dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass Ewan nicht die Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwefels untersucht hat, sondern die Verdampfungsgeschwindigkeit, die er unter gewissen Umständen zeigt, und dass die interessanten Schlüsse, die er aus seiner Reaktionsgleichung für die Wirksamkeit des atomistischen Sauerstoffes zieht, wenigstens für den Fall der Oxydation des Schwefels — leider — hinfällig werden.

Zusammenfassung.

Es wurden Messungen der langsamen Verbrennung von flüssigem Schwefel durch Sauerstoff ausgeführt, bei denen Komplikationen der Versuchsanordnung vermieden wurden, welche die Resultate einer ältern Arbeit von Ewan verdächtig erscheinen liessen. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit des Vorganges dem Gesetz der ersten Ordnung folgt, der Schwefeloberfläche proportional ist, unabhängig von der gebildeten schwefligen Säure, und einen grossen Temperaturkoeffizienten besitzt. Daraus wurde gefolgert, dass die gemessene Geschwindigkeit herrührt von einer langsamen chemischen Reaktion, die sich in der adsorbierten Grenzschicht zwischen Sauerstoff und Schwefel abspielt, und allgemein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in derartigen Adsorptionsschichten, was Einfluss der Konzentration der reagierenden Stoffe, Einflusslosigkeit „indifferenter" Stoffe und dergleichen anlangt, ebenso behandelt werden kann, wie die Vorgänge in homogenen Medien.

Die Resultate sind völlig andere als die von Ewan — für den Grund der Abweichungen wurde die Annahme aufgestellt und begründet, dass es sich bei Ewan um einen ganz andern Vorgang, als den beabsichtigten, gehandelt hat.

Hannover, Elektrochemisches Institut der Techn. Hochschule,
und Berlin, Physik.-chemisches Institut der Universität.

Die allgemeine Phasenregel und deren Anwendung auf Systeme der Kapillarchemie.

Von

P. Pawlow.

(Eingegangen am 20. 7. 10.)

Über die Anwendbarkeit der Phasenregel von Gibbs.

Das Gebiet der Kapillarchemie umfasst Veränderungen, die mit dem Vorhandensein von Oberflächen- oder Grenzenergie verbunden sind. Diese Energie entsteht infolge molekularer Wechselwirkungen parallel mit der Homogenitätsstörung bei der Trennungsfläche der Körper oder der Medien. Die eine Oberflächen- oder Grenzenergie besitzenden Körper oder Systeme unterscheiden sich naturgemäss von den idealen, vollkommen homogenen Körpern sowohl durch ihre Energiequantität als auch durch die Eigenartigkeit ihrer Beschaffenheit. Kein Wunder daher, dass die für homogene Systeme festgesetzten Prinzipien in bezug auf Systeme mit Oberflächenenergie sich als ungültig erweisen.

Zu solchen Prinzipien, die nur homogene ideale Systeme charakterisieren, gehört auch die Phasenregel von Gibbs. Ausser den idealen, vollkommen homogenen Systemen kann die Regel von Gibbs auch auf die realen Systeme angewendet werden, die eine Ungleichartigkeit an der Trennungsfläche aufweisen; die Anwendbarkeit dieser Regel auf die letztgenannten Systeme wird jedoch auf die Fälle beschränkt, wo keine Oberflächenenergieveränderung auftritt.

Das Anwendungsgebiet der Phasenregel von Gibbs wird durch die Voraussetzungen und Bedingungen gekennzeichnet, die der Herleitung dieser Regel zugrunde lagen. Diese Bedingungen setzen aber voraus, dass eine jede Phase des Systems durch die Konzentrationen der Phase h, den Druck p und die Temperatur T charakterisiert sind.

Das Phasentheorem von Gibbs findet daher seine Anwendung nur auf dem beschränkten Gebiet der Systeme, die durch die genannten Veränderlichen vollkommen charakterisiert werden.

Das gesamte Gebiet der Systeme der Kapillar- und namentlich der Kolloidchemie kann die Regel von Gibbs, als leitendes Untersuchungsprinzip, nicht anwenden, weil diese Systeme ausser h, p und T noch

andere veränderliche Grössen haben, welche die Eigenschaften der Phase charakterisieren.

Die veränderlichen Grössen, welche die Eigenschaften der Phase bestimmen, werde ich nach Plank als innere Veränderliche bezeichnen.

Das Phasentheorem ändert seinen innern Wert und seine äussere Ausdrucksform je nach der Art und Zahl der innern Veränderlichen der Phase. Für die Herleitung einer Phasenregel ist es daher notwendig, eine einleitende Analyse der innern Veränderlichen des zu untersuchenden Systems vorzunehmen.

Die innern veränderlichen Grössen der Phasen der Kapillarchemie.

1. Ausser der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Komponenten charakterisieren sich die Systeme der Kapillarchemie durch die Grösse der spezifischen Berührungsfläche der Phasen. Unter der spezifischen Oberfläche der Phase verstehe ich die Oberfläche deren Masseneinheit; der arithmetische Ausdruck derselben wird das Verhältnis zwischen der Phasenoberfläche s und deren Masse m sein, d. h. $\frac{s}{m} = \sigma$. Zwei sich berührende Phasen haben im allgemeinen Fall bei einem und demselben s offenbar zwei verschiedene spezifische Oberflächen. Die Grösse der einen spezifischen Oberfläche charakterisiert jedoch vollkommen die eine wie die andere Phase. Ein jedes Paar sich berührender Phasen bringt daher mit sich eine — aus den zwei beliebig gewählte — innere veränderliche spezifische Oberfläche einer der sich berührenden Phasen. Eine Phase, bei der die spezifische Oberfläche eine veränderliche Grösse ist, und die des Ununterbrochen entbehrt (d. h. aus einzelnen Teilen besteht), werde ich als dispers bezeichnen.

Der Definition zufolge werden sämtliche dispersen Systeme durch die veränderlichen p, T, h, σ charakterisiert. Die genannten Veränderlichen erschöpfen jedoch die Charakteristik der dispersen Systeme nicht. Eine ganze Kategorie von dispersen Systemen — die kolloiden Systeme — haben noch eine innere Veränderliche, die ihre typische Eigenschaft ist. In den kolloiden Systemen erscheint, als innere veränderliche Grösse, die Konzentration der dispersen Phase, unter welcher ich das Verhältnis zwischen den Massen der sich berührenden zwei Phasen verstehe.

Um den Unterschied zwischen den innern Veränderlichen eines kolloid-dispersen Systems und anderer disperser und nicht disperser Systeme in vollem Umfang darzustellen, möchte ich an die Tatsache

erinnern, dass bei den letztern die Masse der Phase auf den Charakter des Gleichgewichts gar nicht einwirkt: die Masse der Phase kann man beliebig vergrössern oder vermindern ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der andern koexistierenden Phasen, d. h. ohne Einfluss auf das Gleichgewicht des Systems. Eine Massenveränderung in der dispersen Phase eines kolloiden Systems hat inzwischen zur Folge, tief greifende Veränderungen nicht nur im Innern der dispersen Phase selbst, sondern aach in den andern koexistierenden Phasen: einige Phasen können dabei verschwinden, andere wieder entstehen.

Eine Massenveränderung in der dispersen Phase eines kolloiden Systems erscheint folglich als Ursache von tiefgehenden Perturbationen im System. Die Konzentration der dispersen Phase eines kolloiden Systems ist als eine innere veränderliche Grösse anzusehen, deren Vorhandensein eben die eigenartige Beschaffenheit der kolloiden Systeme im Vergleich zu andern Systemen bedingt.

2. Die dispersen Systeme — Untersuchungsobjekt der Kapillarchemie — werden also in zwei wesentlich verschiedene Gruppen eingeteilt: Die erste Gruppe der dispersen Systeme wird vollkommen charakterisiert durch die innern Veränderlichen: 1. den Druck, 2. die Temperatur, 3. die Komponentenkonzentration in den Phasen, 4. die spezifische Phasenoberfläche.

Die zweite Gruppe der dispersen Systeme wird vollkommen charakterisiert durch die innern Veränderlichen: 1. den Druck, 2. die Temperatur, 3. die Komponentenkonzentrationen in den Phasen, 4. die spezifische Phasenoberfläche, 5. die Konzentration der dispersen Phase.

Als Vertreter der ersten Gruppe disperser Systeme erscheint das System: feinkristallinisches Pulver des Körpers A + Flüssigkeit B. Als Vertreter der andern Gruppe kann das Suspensoid angesehen werden — feinkristallinische disperse Phase des Körper A + flüssiges Medium B.

Es seien die Massen der Substanz A, welche die disperse Phase der beiden Systeme bildet, gleich; ebenfalls gleich seien die Massen der Substanz B der beiden Systeme. Das Volumen, in dem die disperse Phase des Kolloids verteilt ist, ist stets grösser, als das Volumen der dispersen Phase des ersten Systems. Die dispersen Systeme, die durch pulverartige Körper gebildet sind, werde ich deshalb als **kondensierte disperse Systeme** bezeichnen. Eine kondensierte disperse Phase kann aus einer kolloid-dispersen mittels Koagulation der letztern erhalten werden.

Die dispersen Systeme der Kapillarchemie werden also eingeteilt in:

1. Kondensierte disperse Systeme, die durch vier Arten von innern Veränderlichen charakterisiert werden.

2. Kolloide disperse Systeme, die sich durch fünf Arten von innern Veränderlichen charakterisieren.

3. Systeme eines gemischten Typus, in denen sowohl kondensierte als auch kolloide disperse Phasen vorhanden sind.

Das Phasentheorem für kondensierte disperse Systeme.

Es habe ein System bei eingetretenem Gleichgewicht r koexistierende Phasen $a, b, c \ldots . r$, von denen eine jede $1, 2, 3 \ldots . n$ Substanzen von der Masse $m_1, m_2, m_3 \ldots . m_n$ enthält.

Es mögen die Phasen x veränderliche spezifische Trennungsflächen $\sigma_{ab}, \sigma_{ac} \ldots \sigma_{bc} \ldots$ bilden.

Das ganze System hat solche veränderlichen Grössen:

Phase a $T, p, m_{1a}, m_{2a}, m_{3a} \ldots . m_{na}, \sigma_{ab}, \sigma_{ac} \ldots$

Phase b $T, p, m_{1b}, m_{2b}, m_{3b} \ldots . m_{nb}, \sigma_{bc}, \sigma_{bd} \ldots$

. . . .

Phase r $T, p, m_{1r}, m_{2r}, m_{3r}, \ldots . m_{nr}, \sigma_{ar}, \sigma_{br} \ldots$

Bei n Substanzen gibt eine jede Phase $n - 1$ deren Zusammensetzung charakterisierende Konzentrationen $\frac{m_1}{m_n}, \frac{m_2}{m_n}, \frac{m_3}{m_n} \ldots . \frac{m_{n-1}}{m_n}$. Die Zahl aller innern Veränderlichen des Systems ist folglich $= 2 + (n-1)r + x$.

Zur Ermittlung der Gleichungen, welche diese Veränderlichen miteinander verbinden, wollen wir das thermodynamische Potential einer einzelnen Phase, sowie des ganzen Systems betrachten.

Es mögen $\psi_a, \psi_b, \psi_c \ldots . . \psi_r$ die thermodynamischen Potentiale der Phasen bezeichnen bei fehlenden Grenzeinwirkungen zwischen den Phasen, d. h. wo die Phasen bis dicht an ihre Berührungsgrenze vollkommen homogen sind.

Die freie Energie einer Phase, die infolge der an der Berührungsgrenze mit einer andern Phase entstehenden Oberflächenschicht der Homogenität entbehrt, unterscheidet sich von der freien Energie einer vollkommen homogenen Phase durch eine gewisse Grösse, die der Oberflächengrösse der Phase proportional ist. Diesen Überfluss an freier Energie werde ich nach Gibbs als freie Oberflächenenergie bezeichnen. Bezeichnet k_a die freie Oberflächenenergie einer Oberflächeneinheit (Faktor der Intensität), so wird die freie Oberflächenenergie einer Phase, die eine Oberfläche s_a hat, durch $k_a s_a$ ausgedrückt.

Das Potential der Phase a, die der Homogenität an der Oberfläche entbehrt, wird daher durch die Summe $\psi_a + k_a s_a$ ausgedrückt. Bezeichnen $s_a, s_b, s_c \ldots s_r$ die Grössen der Phasenoberflächen und $k_a, k_b \ldots k_r$

den Faktor der Intensität der freien Oberflächenenergie der einzelnen Phasen, so ist das Potential des Systems gleich:

$$\psi = \psi_a + k_a s_a + \psi_b + k_b s_b + \psi_c + k_c s_c + \ldots .\ \psi_r + k_r s_r .$$

Indem wir das Potential jeder Phase durch die Massen der Komponenten ausdrücken, haben wir:

$$\begin{aligned}\psi = m_{1a}F_{1a} + m_{2a}F_{2a} + m_{3a}F_{3a} + \ldots . m_{na}F_{na} + k_a s_a + \\ m_{1b}F_{1b} + m_{2b}F_{2b} + m_{3b}F_{3b} + \ldots . m_{nb}F_{nb} + k_b s_b + \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m_{1r}F_{1r} + m_{2r}F_{2r} + m_{3r}F_{3r} + \ldots . m_{nr}F_{nr} + k_r s_r .\end{aligned}$$

Laut Definition der spezifischen Oberfläche erhalten wir:

$$s_a = m_{1a}\sigma_a + m_{2a}\sigma_a + m_{3a}\sigma_a + \ldots . m_{na}\sigma_a .$$

Es ist folglich:

$$\begin{aligned}\psi = m_{1a}(F_{1a} + k_a\sigma_a) + m_{2a}(F_{2a} + k_a\sigma_a) + m_{3a}(F_{3a} + k_a\sigma_a) + .. + m_{na}(F_{na} + k_a\sigma_a) \\ m_{1b}(F_{1b} + k_b\sigma_b) + m_{2b}(F_{2b} + k_b\sigma_b) + m_{3b}(F_{3b} + k_b\sigma_b) + .. + m_{nb}(F_{nb} + k_b\sigma_b) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m_{1r}(F_{1r} + k_r\sigma_r) + m_{2r}(F_{2r} + k_r\sigma_r) + m_{3r}(F_{3r} + k_r\sigma_r) + .. + m_{nr}(F_{nr} + k_r\sigma_r)\end{aligned}$$

Hieraus erhalten wir als Gleichgewichtsbedingungen ein System von Gleichungen:

$$\begin{aligned}F_{1a} + k_a\sigma_a = F_{1b} + k_b\sigma_b = \cdots = F_{1r} + k_r\sigma_r \\ F_{2a} + k_a\sigma_a = F_{2b} + k_b\sigma_b = \cdots = F_{2r} + k_r\sigma_r \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_{na} + k_a\sigma_a = F_{nb} + k_b\sigma_b = \cdots = F_{nr} + k_r\sigma_r .\end{aligned}$$

Wir haben im ganzen $n(r-1)$ Gleichungen zwischen $2 + (n-1)r + x$ Veränderlichen. Es bleiben folglich stets:

$$2 + (r-1)\,r + x - [n\,(r-1)] = 2 + n + x - r$$

unabhängige Veränderliche.

Da die Zahl der unabhängigen Veränderlichen den Freiheitsgrad F des Systems charakterisiert, so haben wir:

$$F = 2 + n + x - r. \tag{1}$$

In dieser Gestalt kommt das Theorem der Koexistenz von r Phasen mit x veränderlichen spezifischen Trennungsflächen zum Ausdruck. Bei $x = 0$ erhalten wir die Phasenregel von Gibbs. Das in allgemeiner Gestalt ausgedrückte Phasengesetz ermöglicht ein tieferes Eindringen in die Natur der Substanz, indem es unsere Vorstellungen von den Zuständen eines chemisch homogenen Körpers erweitert.

Die Phasenregel will ich zur Systematik und Charakteristik der einfachsten kondensierten dispersen Systeme benutzen.

Kondensierte disperse Systeme mit einer veränderlichen Oberfläche, die durch eine Substanz gebildet sind.

Für diese Systeme hat die Phasenregel die Gestalt:

$$F = 4 - r.$$

Als veränderliche Grössen erscheinen p, T, σ.

$F = 3,\ r = 1$. Trivariantes System. Bei drei Freiheitsgraden bildet die Substanz eine Phase. Alle drei veränderlichen p, T, σ sind unabhängig voneinander. Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck kann folglich die gegebene Masse einen beliebigen Dispersitätsgrad besitzen, d. h. aus einer beliebigen Anzahl von Teilen von einer gewissen Grösse bestehen. Dieses Prinzip findet seinen Ausdruck in der allgemein bekannten Tatsache, dass bei gegebenen p und T Körper (feste, flüssige und gasförmige) von verschiedenen Dimensionen existieren.

$F = 2,\ r = 2$. Divariantes System. Bei zwei Freiheitsgraden bildet die Substanz zwei Phasen, von denen eine dispers ist. Von den drei Veränderlichen p, T, σ sind zwei beliebig und voneinander unabhängig, die dritte ist eine Funktion der beiden andern. Die zu diesem Fall gehörenden Systeme sind:

1. Eine disperse flüssige Phase + Dampf. In diesem Fall ist:

$$p = \varphi(T, \sigma),$$

d. h. der Dampfdruck ist eine Funktion von der Temperatur und der spezifischen Massenoberfläche.

Diese Abhängigkeit wurde zuerst von W. Thomson[1]) festgestellt.

2. Disperse feste Phase + Dampf. Ebenso wie in dem vorherigen System ist der Dampfdruck eine Funktion von der Temperatur und der spezifischen Massenoberfläche, d. h. Körner von verschiedener Grösse besitzen einen verschiedenen Dampfdruck.

Experimentell wurde die Abhängigkeit zwischen der Korngrösse dem Dampfdruck von W. Ostwald[2]) auf Schwefel, von Küster auf *m*- und *p*-Dichlorbenzol[3]), von mir an einer ganzen Reihe von organischen Substanzen[4]) festgestellt.

Als spezieller Fall der kondensierten dispersen festen Phase erscheint bei einem sehr grossen σ die kristallinische (anisotrope) Flüssigkeit. Schon früher, auf Grund der Untersuchung des Dampfdruckes von Körnern, wurde von mir die Ansicht geäussert, dass die kristal-

[1]) Phil. Mag. **42**, 448 (1871).

[2]) Grundlinien d. anorg. Chemie S. 269 (1904).

[3]) Lehrb. d. allgem. physik. u. theoret. Chemie S. 187 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 316 (1909).

linische Flüssigkeit ein Aggregat von kleinsten festen Kriställchen ist, das sich zu einer Flüssigkeit kondensiert hat[1]). Diese Ansicht findet ihre unerwartete Begründung im Phasentheorem, wie es aus der Beschreibung des Systems mit dem Freiheitsgrad Null zu ersehen ist.

Wir haben deshalb als speziellen Fall des hier betrachteten Systems das System anisotrope Flüssigkeit + Dampf.

3. Disperse feste Phase + isotrope Schmelzflüssigkeit. Indem wir p und σ für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir $T = \varphi(p, \sigma)$, d. h. die Schmelztemperatur ist eine Funktion des Drucks und der spezifischen Massenoberfläche (Korngrösse).

Bei gegebenem Druck hängt die Schmelztemperatur von der Korngrösse ab.

Dieser Satz wurde von mir für Salol und einige andere Substanzen experimentell festgesetzt[2]).

Als spezieller Fall dieses Systems erscheint das System anisotrope Flüssigkeit + isotrope Flüssigkeit, für welches das σ der dispersen festen Phase sehr gross ist.

$\underline{F = 1,\ r = 3.}$ Bei einem Freiheitsgrad besteht das monovariante System aus drei koexistierenden Phasen, von denen eine dispers ist. Von den drei Veränderlichen p, T, σ ist eine unabhängig; die übrigen zwei sind Funktionen der ersten.

Hierzu gehört das System disperse feste Phase + isotrope Flüssigkeit + Dampf.

Sehen wir σ als eine unabhängige Veränderliche an, so ist:

$$T = \varphi_1(\sigma), \quad p = \varphi_0(\sigma),$$

d. h. der Tripelpunkt (der Koexistenzpunkt der drei Phasen) ist eine Funktion von der spezifischen Oberflächengrösse der festen Phase.

Der Phasenregel von Gibbs zufolge charakterisiert bekanntlich der Tripelpunkt die nonvarianten Systeme und erscheint folglich für die gegebene Substanz als der einzige.

Im Gegensatz zur Lehre von der Unbeweglichkeit und Einheitlichkeit des Tripelpunktes und übereinstimmend mit dem oben angeführten Satz über die Abhängigkeit desselben von der spezifischen Oberfläche der festen Phase sind meine Versuche über das Schmelzen der Körner von verschiedener Grösse[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 318 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 1 (1908); **74**, 562 (1910).
[3]) Loc. cit.

Als spezieller Fall dieses Systems erscheint das System anisotrope Flüssigkeit + isotrope Flüssigkeit + Dampf.

$\underline{F = 0,\ r = 4.}$ Nonvariantes System. Bei einem Freiheitsgrad Null bildet die Substanz vier koexistierende Phasen, von denen eine dispers ist.

Da das System keine unabhängigen Veränderlichen besitzt ($F = 0$), so realisiert sich der Quadrupelpunkt bei einem ganz bestimmten und einzigen Wert von p, T, σ.

Die Möglichkeit, die Koexistenz von vier Phasen vorauszusehen, wird nur durch das verallgemeinerte Phasentheorem gegeben. Die Phasenregel von Gibbs gibt bekanntlich die Existenz nur eines Tripelpunktes für eine Substanz zu.

Um über den Charakter eines vierphasigen Systems zu urteilen, muss man darauf Rücksicht nehmen, dass die disperse Phase im vorliegenden Fall nur durch feste kristallinische Körner gebildet werden kann und nicht durch Tropfen einer isotropen Flüssigkeit: eine tropfenflüssige Phase kann infolge des Zusammenfliessens der Tropfen und der Bildung einer nicht dispersen flüssigen Phase als besondere Phase nicht existieren.

Ausserdem muss die disperse Phase des zu untersuchenden Systems die Eigenschaft einer umkehrbaren Verwandlung in andere Phasen bei Temperatur- und Druckveränderungen besitzen, da bei Veränderungen von p und T die Phase verschwinden und wieder erscheinen kann. Eine solche Eigenschaft der umkehrbaren Verwandlung in andere Phasen bei Veränderungen von p und T besitzt nur die feinkristallinische Phase, die unter dem Namen einer kristallinischen oder anisotropen Flüssigkeit bekannt ist.

Zum Fall des nonvarianten Systems gehört daher das System: grobkörnige kristallinische Substanz + anisotrope Flüssigkeit + isotrope Flüssigkeit + Dampf.

Experimentell wurde dieses System noch nicht aufgedeckt. Da das Phasentheorem auf jede chemisch homogene Substanz anwendbar ist, so muss jeder chemisch homogene Körper einen Quadrupelpunkt aufweisen.

Der Zustand der kristallinischen Flüssigkeit (als eines einphasigen Systems) ist folglich der allgemeine Zustand einer Substanz.

Das Phasentheorem fügt also zu den drei allgemeinen Materiezuständen — gasförmigen, isotropflüssigen und festkristallinischen — eine vierte, die anisotropflüssige, hinzu.

Kondensierte disperse durch zwei Substanzen gebildete Systeme mit **einer veränderlichen Oberfläche.**

Für diese Systeme hat die Phasenregel die Gestalt:

$$F = 5 - r.$$

Ich will die Systeme betrachten, die p, T, σ und h als veränderliche Grössen haben; h ist die Konzentration der molekular aufgelösten Substanz.

$\underline{F = 4,\ r = 1.}$ Ein System, das vier Freiheitsgrade bei zwei Komponenten besitzt, besteht aus einer dispersen Phase. Da die veränderlichen Grössen p, T, σ, h sämtlich unabhängig voneinander sind, so kann das System bei gegebenen p, T und h einen beliebigen Dispersitätsgrad besitzen. Zu diesem Fall gehören feste und flüssige Lösungen, die bei gegebener Masse der Komponenten in Gestalt von Körnern oder Tropfen verschiedener Grösse existieren können.

$\underline{F = 3,\ r = 2.}$ Bei drei Freiheitsgraden besteht das System aus zwei Phasen, von denen eine dispers ist. Von den vier Veränderlichen sind drei voneinander unabhängig, die vierte erscheint als Funktion der übrigen drei.

Die zu diesem Fall gehörenden Systeme sind folgende:

1. Tropfen Lösung + Dampf. Nehmen wir T, σ, h für unabhängige Veränderliche an, so ist $p = \varphi(T, \sigma, h)$, d. h. der durch die Tropfen der Lösung erzeugte Dampfdruck ist eine Funktion von der Temperatur, der Konzentration und Grösse der Tropfen.

2. Ein Korn fester Lösung + Dampf. Auch in diesem Fall hängt die durch das Korn der festen Lösung erfolgte Dampfspannung von der Temperatur, der Konzentration der Lösung und der Korngrösse ab.

3. Körner fester Lösung + Schmelzflüssigkeit. Wenn wir p, h, σ für unabhängige Veränderliche annehmen, so ist $T = \varphi(p, h, \sigma)$, d. h. die Schmelztemperatur der Körner einer festen Lösung ist eine Funktion vom Druck, der Konzentration und der Korngrösse. Experimentell wurde der Zusammenhang zwischen T und σ von mir an einer tiefschmelzigen Portion des verkäuflichen Salols festgestellt.

4. Disperse feste Phase + Lösung. Indem wir p, T, σ als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir $h = \varphi(p, T, \sigma)$, d. h. die Konzentration der Lösung ist bei gegebenen p und T eine Funktion der spezifischen Oberfläche, oder die Löslichkeit der Substanz hängt von der Korngrösse ab. Der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Korngrösse wurde experimentell zuerst von W. Ostwald[1]) festgestellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 495 (1900).

$F = 2$, $r = 3$. Bei zwei Freiheitsgraden besteht das System aus drei Phasen, von denen eine dispers ist. Von den vier Veränderlichen sind zwei voneinander unabhängig.

Zu diesem Fall gehören die Systeme:

1. Disperse feste Phase der Substanz A + Lösung + Dampf. Indem wir T, σ für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir $p = \varphi(T, \sigma)$, $h = \varphi(T, \sigma)$, d. h. der Dampfdruck und die Konzentration der Lösung sind bei gegebenem T Funktionen von der Korngrösse der festen Phase.

2. Disperse feste Phase der Substanz A + feste Phase des Auflösungsmittels B + Lösung.

Indem wir p und σ als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$T = \varphi_1(p, \sigma), \quad h = \varphi_2(p, \sigma),$$

d. h. die Gleichgewichtstemperatur des von uns betrachteten Systems ist eine Funktion vom Druck und der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase.

Die Gefriertemperatur des Zweiphasensystems — Lösung + disperse Phase der Kristalle — hängt folglich vom Dispersitätsgrad der kristallinischen Phase ab.

$F = 1$, $r = 4$. Bei einem Freiheitsgrad besteht das System aus vier Phasen, von denen eine dispers ist. Von den vier veränderlichen ist eine unabhängig.

Zu diesem Fall gehört das System:

Disperse feste Phase der Substanz A + feste Phase des Auflösungsmittels B + Lösung + Dampf.

Indem wir σ für die unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$T = \varphi_1(\sigma), \; h = \varphi_2(\sigma), \; p = \varphi_3(\sigma),$$

d. h. die Koexistenztemperatur der vier untersuchten Phasen ist eine Funktion der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase.

Die Phasenregel für kolloide Systeme.

1. Kolloide Systeme werden, wie oben erwähnt, durch folgende veränderliche Grössen charakterisiert: 1. den Druck, 2. die Temperatur, 3. die Konzentration der Komponenten einer Phase, 4. die Grösse der spezifischen Phasenoberfläche, 5. die Konzentration der dispersen Phase.

Die ersten vier Arten von Veränderlichen sind für die kolloiden und die kondensierten dispersen Systeme gemeinschaftlich.

Deren Anzahl sowie die Zahl der dieselben bestimmten Gleichungen sind für alle dispersen Systeme gleich. Ohne daher die frühern Betrach-

tungen zu wiederholen, kann man sagen, dass es ein kolloides System $n(r-1)$ Gleichungen gibt, die $2+(n-1)r+x$ Veränderliche der ersten vier Arten miteinander zu verbinden.

Das Gesagte gilt auch für diejenigen Fälle, wo die disperse Phase sich im Zustande der Brownschen Bewegung befindet.

Zur vollständigen Charakteristik eines kolloiden Systems bleibt es übrig, die Gleichungen zu betrachten, welche die Konzentration der dispersen Phase bestimmen.

2. Es sei, dass wir im Gleichgewichtszustande ein einfachstes kolloides System haben, das aus einem Dispersionsmedium und einer dispersen Phase besteht, d. h. Suspensoid, Emulsoid oder einfache Gallerte. Der Zustand dieses Systems erscheint als vollkommen bestimmt, wenn wir die Masse m_1 des Dispersionsmittels, die Masse der dispersen Phase m_2, die spezifische Oberfläche σ, die Temperatur des Systems T und den Druck p kennen.

Das Potential des Systems ψ ist daher eine Funktion von p, T, m_1, m_2, σ. Nehmen wir an, dass wir ein zweites kolloides System von derselben Zusammensetzung und Struktur wie das erste haben, und dass sich bei derselben Temperatur T und unter gleichem Druck p befindet; die beiden Massen dieses zweiten Systems seien aber um p mal grösser, als die Massen des ersten Systems. Es ist klar, dass das zweite System β Systemen äquivalent ist, die mit dem ersten identisch sind. Dessen Potential ist deshalb gleich $\beta\psi$.

Das thermodynamische Potential des Suspensoids, Emulsoids und der Gallerte ist folglich eine gleichartige Funktion der ersten Ordnung der Massen m_1 und m_2, und man kann daher schreiben:

$$\psi = m_1 \frac{\partial \psi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \psi}{\partial m_2} = m_1 F_1 + m_2 F_2.$$

Die Funktionen F_1 und F_2 sind gleichartige Funktionen der Nullordnung der Massen m_1 und m_2 und hängen folglich nur von dem Verhältnis $\frac{m_2}{m_1}$ ab, d. h. F_1 und F_2 sind Funktionen der Konzentration der dispersen Phase der in Betracht kommenden kolloiden Systeme. Den Eigenschaften der gleichartigen Funktionen der Nullordnung zufolge können wir schreiben:

$$m_1 \frac{\partial F_1}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial F_1}{\partial m_2} = 0,$$

$$m_1 \frac{\partial F_2}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial F_2}{\partial m_2} = 0.$$

Da F_1 und F_2 Funktionen von der Konzentration $\frac{m_2}{m_1} = h$ sind, so können wir, indem wir $F_1 = \varphi_1(h)$ und $F_2 = \varphi_2(h)$ bezeichnen, die beiden oben angebrachten Gleichungen durch eine ersetzen, und zwar:

$$\frac{\partial \varphi_1(h)}{\partial h} + h \frac{\partial \varphi_2(h)}{\partial h} = 0.$$

Die Konzentration der dispersen Phase eines Zweiphasenkolloids wird also durch eine Gleichung charakterisiert.

Ebenso kann man zeigen, dass bei zwei dispersen Phasen in einem Dispersionsmittel zwei Konzentrationen der dispersen Phasen durch zwei Gleichungen charakterisiert werden usw.

3. Nach dem Gesagten ist es leicht, die Phasenregel für kolloid-disperse Systeme herzuleiten.

Es habe ein kolloides System y veränderliche Konzentrationen der kolloid-dispersen Phasen. Dann ist die Zahl der Veränderlichen aller fünf Arten gleich $2 + (n-1)r + x + y$. Und die Zahl der Gleichungen, die diese Veränderlichen verbinden, ist gleich $n(r-1) + y$. Es ist daher:

$$F = 2 + (n-1)r + x + y - [n(r-1) + y] = 2 + n + x - r,$$

d. h. die Phasenregel für sämtliche disperse Systeme hat überhaupt eine und dieselbe Gestalt.

Die Phasenregel werde ich benutzen als natürliches Prinzip zur Klassifikation und Charakteristik der kolloiden Systeme.

Kolloid-disperse Systeme mit einer veränderlichen Oberfläche, die durch eine Substanz gebildet sind.

Die Phasenregel hat in diesem Fall die Gestalt:

$$F = 4 - r.$$

$F = 2$, $r = 2$. Bei zwei Freiheitsgraden bildet die Substanz zwei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist.

Die zu diesem Fall gehörenden Systeme sind:

1. Isotrope Flüssigkeit + disperse Phase der veränderlichen Konzentration, die durch Kriställchen gebildet ist.

Von den vier veränderlichen p, T, σ, h, wo h die Konzentration der kolloid-dispersen Phase ist, sind zwei beliebig und voneinander unabhängig.

Nehmen wir p und T für unabhängige Veränderliche an, so ist:

$$\sigma = \varphi_1(p, T),\ h = \varphi_2(p, T),$$

d. h. die Konzentration der dispersen Phase und die Grösse der einzelnen Kriställchen sind Funktionen der Temperatur und des Druckes.

Ein isotropes Medium schaltet folglich aus sich bei gewissen p und T eine bestimmte Menge Kriställchen von bestimmter Grösse. Indem wir die Temperatur oder den Druck verändern, verändern wir die Menge der ausscheidenden kristallinischen Phase, ohne das kolloide Zweiphasentum des Systems zu stören.

Das isotrope Medium und die kristallinische Phase koexistieren also bei gegebenem p in einem gewissen Temperaturintervall, indem sie mit der Temperaturveränderung infolge der Wechselverwandlung nur ihre Massen verändern.

Es ist nicht schwer, diejenigen Temperaturgrenzen zu ermitteln, innerhalb deren das in Betracht gezogene System als stabil erscheint.

Als obere Grenze erscheint die Schmelztemperatur (oder auch die Bildungstemperatur) der feinkristallinischen Phase; die untere Grenze ist die Grenztemperatur der Existenz der Flüssigkeit, d. h. die Temperatur der freiwilligen Verwandlung des isotropen Mediums in ein grobkristallinisches Aggregat. Als das Temperaturgebiet, innerhalb dessen das System — Flüssigkeit + kolloid-disperse kristallinische Phase — existiert und stabil ist, erscheint folglich das Gebiet des unterkühlten Zustands der Flüssigkeiten. Die unterkühlte Flüssigkeit selbst aber ist offenbar ein Zweiphasensystem, das die oben beschriebenen Eigenschaften besitzt.

Die Vorstellung über den unterkühlten Zustand der Flüssigkeiten wird nicht vollständig sein, wenn wir die experimentellen Angaben über die Schmelztemperatur der Körner von verschiedener Grösse nicht in Erwägung ziehen. Die von mir angestellten Versuche über Salol und andere Substanzen sprechen dafür, dass die Schmelztemperatur der feinsten Körner um einige Grade niedriger ist, als die Schmelztemperatur der grossen Körner. Eine feinkristallinische Phase kann sich daher in einer Flüssigkeit nur in dem Fall bilden und stabil sein, wenn die letztere um einige Grade unter der Schmelztemperatur der grobkörnigen Phase abgekühlt ist.

Der Ausdruck „unterkühlte Flüssigkeit" bezeichnet folglich zwei wesentlich verschiedene Zustände der Substanz: unmittelbar unter der Schmelztemperatur der grobkörnigen Phase, in einem gewissen Intervall, das für verschiedene Substanzen verschieden ist, stellt die unterkühlte Flüssigkeit ein flüssiges einphasiges Medium dar. Bei Verminderung der Temperatur verwandelt sich die unterkühlte einphasige Flüssigkeit in ein kolloides Zweiphasensystem.

Mit dem Abnehmen der Temperatur verändert sich der Bestand des Zweiphasensystems: die Konzentration der dispersen feinkristallini-

schen Phase nimmt zu, und gleichzeitig vergrössern sich die Dimensionen des Korns. Dieser Prozess geht bis zu der Temperatur vor sich, bei welcher das Gleichgewicht zwischen dem flüssigen Medium und der kristallinischen Phase zugunsten der Bildung eines kristallinischen Aggregats aufgehoben wird.

2. Als zweites divariantes System, das zu dem in Frage stehenden Fall ($F = 2$, $r = 2$) gehört, erscheint das System:

Dampf + kolloid-disperse tropfenflüssige Phase,

oder: Dampf + kolloid-disperse kristallinische Phase.

Ich will dieselben, angesichts der Bedeutung, die in den Prozessen der Bildung von Hydrometeoren zukommt, näher betrachten.

Indem wir für die unabhängigen Veränderlichen den Dampfdruck p und die Temperatur T annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T), \; h = \varphi_2(p, T),$$

d. h. die Grösse der Tropfen (Kristalle) und deren Zahl, die durch den Dampf abgeführt (ausgeschaltet) wird, hängt von dem Dampfdruck und der Temperatur ab.

Der Dampf und die disperse Phase befinden sich bei gegebenem T im Gleichgewicht in einem gewissen Druckintervall, indem sie mit der Veränderung der Spannung, dank der wechselseitigen Verwandlung, nur ihre Massen verändern. Ebensolche Wechselverwandlungen, die ein Zunehmen oder Abnehmen der Masse der kolloid-dispersen Phase zur Folge haben, finden bei den Veränderungen von T statt. Ohne die zu diesem Fall gehörenden Betrachtungen zu wiederholen, die den bei der Beschreibung des Systems — Flüssigkeit + kolloid-disperse feste Phase — bereits dargelegten, vollkommen analog sind, will ich sagen, dass der Dampf, welcher das Medium des in Frage stehenden Systems bildet, in übersättigtem Zustand sich befindet.

Da den Embrionalelementen der Tropfen oder Kristalle ein höherer Dampfdruck, als grossen Tropfen eigen ist, so stellt der übersättigte Dampf in einem gewissen Übersättigungsintervall ein Einphasenmedium dar. Wenn der Übersättigungsgrad zur Existenz von embrionalen Tropfen oder Kristallen genügend ist, so verwandelt sich der einphasige übersättigte Dampf in ein kolloides Zweiphasensystem.

Den obigen Ausführungen entsprechend, bilden sich die embrionalen Elemente der Hydrometeore freiwillig bei passendem p und T innerhalb des übersättigten Dampfes. Zu ihrer Bildung in übersättigten Dampf sind äussere Erreger der Kondensation, als welche Luftstäubchen, Ionen, ultraviolette Strahlen usw. erscheinen, nicht unbedingt notwendig.

Die Fähigkeit des übersättigten Dampfes, bei passenden p und T embrionale Tropfen oder Kristalle auszuscheiden ist eine innere Eigenschaft der Substanz.

Die Rolle der aufgezählten Faktoren wird uns aber klar sein, wenn wir darauf Rücksicht nehmen, dass der übersättigte Dampf ein kolloiddisperses Zweiphasensystem ist, oder aber sich in ein solches zu verwandeln fähig ist. Sämtliche Faktoren, die der kolloiden Kondensation in einem gleichartigen Medium förderlich sind, sind fähig, den Prozess der Tropfenbildung (sowie der Kristallbildung) im Medium des übersättigten Dampfes hervorzurufen oder denselben zu stärken.

Kolloid-disperse Systeme mit einer veränderlichen Oberfläche, die durch zwei Substanzen gebildet sind.

Die Phasenregel hat in diesem Fall die Gestalt:

$$F = 5 - r.$$

Systeme dieser Gattung werden in zwei Gruppen eingeteilt: die Substanz der kolloid-dispersen Phase der ersten Gruppe bildet keine molekularen Lösungen mit dem Medium; die Substanz der kolloid-dispersen Phase der zweiten Gruppe ist in dem Dispersionsmedium molekular löslich. Ich werde diese zwei Gruppen im einzelnen betrachten.

I.

Zunächst werde ich die Systeme betrachten, bei denen die Substanz der dispersen Phase mit dem Medium keine molekular- oder iondispersen Lösungen bildet. Als veränderliche Grössen dieser Systeme erscheinen p, T, σ, h; h ist die Konzentration der kolloid-dispersen Phase. Das einfachste System besteht aus zwei Phasen.

$F = 3$, $r = 2$. Das trivariante System besteht aus zwei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von den vier Veränderlichen sind drei voneinander unabhängig, die vierte ist eine Funktion der drei ersten. Indem wir für unabhängige Veränderliche p, T, h annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi\,(p, T, h),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der kolloid-dispersen Phase des Zweiphasenkolloids ist eine Funktion von dem Druck, der Temperatur und der Konzentration der dispersen Phase. Da die spezifische Oberfläche der dispersen Phase (die Grösse des kolloiden Teilchens) die Struktur des Kolloids bestimmt, so ist, folglich, die Struktur des in Betracht kommenden Systems eine Funktion der oben angeführten Veränderlichen.

In den speziellen Fällen haben wir:

a) bei gegebenen p und T ist die spezifische Oberfläche (Dispersitätsgrad, die Grösse eines kolloiden Teilchens) eine Funktion der Konzentration der dispersen Phase.

b) bei gegebenen p und h ist der Dispersitätsgrad eine Funktion der Temperatur.

c) bei gegebenen T und h ist der Dispersitätsgrad eine Funktion des Drucks.

Zu dem in Betracht kommenden Fall gehören unter andern[1]) die Systeme:

1. Suspensoid = flüssiges Medium + feste disperse Phase
2. Emulsoid = flüssiges Medium + tropfen-flüssige disperse Phase
3. Einfache Gallerte.

Als einfache Gallerte werde ich eine zweiphasige Gallerte bezeichnen, die eine Phase von veränderlicher Konzentration hat. Unter dem Namen zusammengesetzter Gallerten werde ich Gallerten verstehen, die durch zwei, drei usw. disperse Phasen gebildet sind, wo die Zahl der veränderlichen spezifischen Oberflächen grösser als eins ist.

$F = 2$, $r = 3$. Bei zwei Freiheitsgraden besteht das divariante System aus drei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von den vier Veränderlichen p, T, σ, h sind zwei voneinander unabhängig, die zwei andern sind Funktionen der ersten zwei.

Die zu diesem Fall gehörenden Systeme sind:

1. Suspensoid + Dampf oder Emulsoid + Dampf.

Indem wir T und h für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1 (T, h), \; p = \varphi_2 (T, h),$$

d. h. der Dispersitätsgrad ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der dispersen Phase, ebenso ist der Dampfdruck bei gegebenem T eine Funktion von der Konzentration der dispersen Phase.

2. Einfache Gallerte + Dampf. Indem wir für unabhängige Veränderliche T und h annehmen, haben wir $\sigma = \varphi_1 (T, h)$ und $p = \varphi_2 (T, h)$, d. h. der Dispersitätsgrad und der Dampfdruck einer einfachen Gallerte sind Funktionen der Temperatur und der Konzentration der dispersen Phase; und bei gegebener Konzentration sind der Dampfdruck einer einfachen Gallerte und der Dispersitätsgrad Funktionen der Temperatur.

3. Suspensoid (oder Emulsoid) + feste Phase, die durch die Substanz des Dispersionsmittels gebildet ist. Die feste Phase des Mediums halte ich für eine Phase von unveränderlichem Dispersitätsgrad.

[1]) Die Aufzählung der möglichen Zweiphasenkolloide siehe bei Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie, S. 95 (1909).

Indem wir p und h für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$T = \varphi_1 (p, h), \ \sigma = \varphi_2 (p, h),$$

d. h. die Gefriertemperatur des Suspensoids (sowie Emulsoids) ist eine Funktion des Drucks und der Konzentration der dispersen Phase; ebenso ist der Dispersitätsgrad des in Betracht gezogenen Systems eine Funktion des Drucks und der Konzentration der dispersen Phase.

4. Suspensoid (oder Emulsoid) + Koagulat. Das Koagulat denke ich mir von einem bestimmten Dispersitätsgrad. Indem wir p, h für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$T = \varphi_1 (p, \mathrm{h}), \ \sigma = \varphi_2 (p, h),$$

d. h. die Gleichgewichtstemperatur des in Betracht gezogenen Systems ist bei gegebenem p eine Funktion der Konzentration der dispersen Phase; der Dispersitätsgrad ist auch eine Funktion der Konzentration der dispersen Phase.

Die Temperatur beim Anfang der Koagulation des Suspensoids (oder Emulsoids) hängt folglich bei gegebenem p von der Konzentration der dispersen Phase ab.

Indem wir T und p als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$h = \varphi_1 (T, p), \ \sigma = \varphi_2 (T, p),$$

d. h. die Konzentration der sich im Gleichgewicht mit dem Koagulat befindlichen kolloid-dispersen Phase ist eine Funktion der Temperatur und des Drucks; bei gegebenen p und T ist die Konzentration der kolloid-dispersen Phase vollkommen bestimmt. Die kolloid-disperse Phase einer kolloiden Lösung besitzt folglich eine bestimmte Sättigungskonzentration des Mediums. Man kann daher den Begriff von einer kolloiden Löslichkeit der Substanz einführen, indem man ihn in demselben Sinn gebraucht, in welchem man von der Löslichkeit der Substanz bei der Bildung von molekular-dispersen Lösungen spricht.

$F = 1$, $r = 4$. Bei einem Freiheitsgrad besteht das monovariante System aus vier Phasen, von denen eine dispers ist. Von den vier Veränderlichen p, T, σ, h ist eine beliebig, die andern drei gelangen als Funktion der ersten zum Ausdruck.

Die zu diesem Fall gehörenden Systeme sind:

1. Suspensoid (oder Emulsoid) + feste Phase des Mediums + Dampf. Die feste Phase der Substanz des Mediums denke ich mir von einem bestimmten Dispersitätsgrad.

Indem wir h als eine unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$T = \varphi_1 (h), \ p = \varphi_2 (h), \ \sigma = \varphi_3 (h),$$

d. h. die Koexistenztemperatur der vier in Betracht kommenden Phasen ist eine Funktion der Konzentration; bei gegebener Konzentration ist die Gleichgewichtstemperatur vollkommen bestimmt.

Der Dampfdruck und der Dispersitätsgrad der kolloid-dispersen Phase sind gleichfalls Funktionen der Konzentration.

2. Suspensoid (oder Emulsoid) + Koagulat + Dampf. Das Koagulat halte ich für eine Phase von bestimmtem Dispersitätsgrad.

Indem wir h als eine unabhängige Veränderliche ansehen, haben wir:

$$T = \varphi_1 (h),\ p = \varphi_2 (h),\ \sigma = \varphi_3 (h),$$

d. h. die Gleichgewichtstemperatur des in Betracht kommenden Systems hängt von der Konzentration der dispersen Phase ab; bei gegebener Konzentration erscheint die Temperatur der Koexistenz der vier Phasen als vollkommen bestimmt.

Der Dampfdruck und der Dispersitätsgrad der dispersen Phase hängen von der Konzentration der dispersen Phase ab.

Indem wir T für die unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$h = \varphi_1 (T),\ \sigma = \varphi_2 (T),\ p = \varphi_3 (T),$$

d. h. die Konzentration und der Dispersitätsgrad der dispersen Phase, sowie der Dampfdruck des in Betracht kommenden Systems sind Funktionen der Temperatur.

3. Suspensoid (oder Emulsoid) + feste Phase des Mediums + Koagulat. Die feste Phase des Mediums und das Koagulat seien Phasen von bestimmtem Dispersitätsgrad.

Indem wir p als die unabhängige Veränderliche ansehen, haben wir:

$$T = \varphi_1 (p),\ h = \varphi_2 (p),\ \sigma = \varphi_3 (p),$$

d. h. die Gleichgewichtstemperatur des in Betracht gezogenen Systems hängt von dem Druck ab.

Bei gegebenem Druck erscheint die Gleichgewichtstemperatur als die einzige und die vollkommen bestimmte.

$F = 0,\ r = 5$. Bei einem Freiheitsgrad von Null besteht das nonvariante System aus fünf Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Da es keine unabhängigen Veränderlichen gibt, so koexistieren die fünf Phasen miteinander bei ganz bestimmten und einzig möglichen Werten von p, T, σ, h.

Zu diesem Fall gehört das System:

Suspensoid (oder Emulsoid) + feste Phase des Mediums + Koagulat + Dampf.

II.

Kolloide Systeme können sich auch in dem Fall bilden, wo die Substanz der kolloid-dispersen Phase mit dem Medium molekular- oder

ion-disperse Lösungen erzeugt. Als veränderliche Grössen dieser Systeme erscheinen p, T, σ, h, h', wo h die Konzentration der kolloid-dispersen Phase, h' die Konzentration der molekular- oder ion-dispersen Lösung ist. Ich werde einige dieser Systeme betrachten.

$F = 3$, $r = 2$. Bei drei Freiheitsgraden besteht das trivariante System aus zwei Phasen, von denen eine kolloid-dispers, die andere eine molekular- oder ion-disperse Lösung ist. Von den fünf veränderlichen Grössen sind drei beliebig und unabhängig voneinander, die andern zwei sind Funktionen der ersten drei. Indem wir p, T, h' für die unabhängigen Veränderlichen annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1 (p, T, h'), \; h = \varphi_2 (p, T, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase sind Funktionen des Drucks, der Temperatur und der Konzentration der aufgelösten Substanz; bei gegebenen p und T hängt die spezifische Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase von der Konzentration der aufgelösten Substanz ab.

Beispiele solchen Systems finden wir in den konzentrierten Seifelösungen.

Solche Systeme ist aber jede Substanz imstande, in allen Medien zu geben, mit denen dieselbe molekular-disperse Lösungen bildet. Übersättigte Lösungen solcher Substanzen sind bei einer gewissen Konzentration der aufgelösten Substanz nichts anderes als ein kolloid-disperses Zweiphasensystem mit den bezeichneten Eigenschaften.

Diejenige Konzentration der aufgelösten Substanz, deren Überschreitung eine einphasige übersättigte Lösung in ein kolloid-disperses Zweiphasensystem verwandelt, wird durch folgende Betrachtungen bestimmt.

Es wurde von W. Ostwald und andern Autoren experimentell festgestellt, dass kleine Körner der Substanz eine höhere Löslichkeit wie die grossen besitzen. Bei Konzentrationen, die dicht an der Löslichkeit der grobkörnigen Masse liegen, können sich daher im Innern der Lösung keine kristallinischen Embrione (Keime), die eine höhere Löslichkeit besitzen, bilden. Die übersättigte Lösung ist folglich ein einphasiges System auf dem ganzen Gebiet der Konzentrationen, wo die kristallinischen Keime infolge der ihnen eigenen hohen Löslichkeit labil sind.

Bei Konzentrationen aber, wo die Kristalle der kolloiden Grösse stabil sind, bildet sich ein zweiphasiges System, dessen disperse Phase durch die Bedingung:

$$\sigma = \varphi_1 (p, T, h'), \quad h = \varphi_2 (p, T, h')$$

charakterisiert wird.

Bei gegebenen p und T entspricht einer bestimmten Konzentration der Molekularlösung eine bestimmte Konzentration der kolloid-dispersen Phase.

Mit dem Zunehmen der Molekularkonzentration h' des Mediums wächst die Konzentration der dispersen Phase. Und da die kolloid-disperse Phase eine bestimmte kolloide Löslichkeit besitzt (siehe unten), so beginnt bei genügend hohen h' und h die Koagulation der kolloid-dispersen Phase: die Substanz scheidet als Niederschlag (Bodensatz) aus. Die Zweiphasigkeit der übersättigten Lösungen einiger Substanzen wird durch das Ultramikroskop von von Weimarn ermittelt[1].

$F = 2, r = 3.$ Bei zwei Freiheitsgraden besteht das divariante System aus drei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von den fünf Veränderlichen sind zwei beliebig und voneinander unabhängig, die andern drei sind Funktionen der ersten zwei.

Hierher gehören die Systeme:

1. Übersättigte Lösung + kolloid-disperse kristallinische Phase + Dampf.

Indem wir T, h' als unabhängige Veränderliche ansehen, haben wir:

$$p = \varphi_1(T, h'), \quad \sigma = \varphi_2(T, h'), \quad h = \varphi_3(T, h'),$$

d. h. der Dampfdruck ist eine Funktion der Konzentration der molekular-dispersen Lösung.

Auf den Dampfdruck einer übersättigten Lösung wirkt folglich nur die Masse der Substanz ein, die sich im Zustande der Molekulardispersität und nicht der kolloiden Dispersität befindet.

2. System: Lösung + kolloid-disperse kristallinische Phase + kristallinisches Koagulat.

Indem wir p, T als unabhängige Veränderliche betrachten und das Koagulat für eine Phase von bestimmtem Dispersitätsgrad halten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T), \quad h = \varphi_2(p, T), \quad h' = \varphi_3(p, T),$$

d. h. die spezifische Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase, sowie die Konzentration der molekular-dispersen Substanz in Lösung sind Funktionen der Temperatur und des Druckes.

Bei gegebenen p und T sind die spezifische Oberfläche sowie die Konzentration der kolloid-dispersen Phase vollkommen bestimmte Grössen.

Die kolloide Phase einer übersättigten Lösung besitzt folglich eine ganz bestimmte und bei gegebenem p und T einzig mögliche Konzentration der kolloiden Sättigung des Mediums.

---

[1]) Kolloid-Zeitschr. 5, 212 (1909).

Durch drei Substanzen gebildete kolloide Systeme mit einer veränderlichen spezifischen Oberfläche.

Für diese Systeme hat die Phasenregel die Gestalt:

$$F = 6 - r.$$

Die Systeme besitzen eine verschiedene Zahl von Veränderlichen, je nachdem ob die Substanz der dispersen Phase molekulare Lösungen in einem Dispersionsmittel bildet, oder aber dieselbe als molekularunlösbar erscheint. Ich teile deshalb die in Betracht kommenden Systeme in zwei Kategorien und untersuche sie getrennt.

I.

Die Substanz der dispersen Phase bildet mit dem Medium keine Molekularlösungen. Ich nehme zunächst an, dass eine dritte aufgelöste Substanz durch die kolloid-disperse Phase nicht adsorbiert wird.

Als veränderliche Grössen erscheinen in diesem Fall p, T, σ, h, h', wo h die Konzentration der kolloiden Phase, h' die Konzentration der dritten Substanz in Lösung ist.

$\underline{F = 4,\ r = 2.}$ Bei vier Freiheitsgraden besteht das tetravariante System aus zwei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von fünf Veränderlichen sind vier beliebig und unabhängig voneinander; die fünfte ist eine Funktion der vier ersten.

Zu diesem Fall gehören die Systeme:

1. Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Medium eine dritte Substanz in Lösung enthält.

Indem wir p, T, h, h' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi(p, T, h, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der dispersen Phase des Suspensoids (oder Emulsoids) ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur, der Konzentration der dispersen Phase und der Konzentration der im Medium aufgelösten Beimengung.

Bei gegebenem p, T, h ist der Dispersitätsgrad der dispersen Phase des Suspensoids oder Emulsoids eine Funktion der Konzentration der im Medium aufgelösten Substanz.

Die Einführung einer löslichen Beimengung in reines Suspensoid (oder Emulsoid) beeinflusst folglich die Grösse der Teilchen der dispersen Phase.

Da ausserdem die kolloide Löslichkeit einer Substanz im gegebenen Medium von Beimischungen sich verändert (siehe unten), so ist es klar, dass einige Beimischungen auf Suspensoid und Emulsoid stabilisierend,

andere instabilisierend wirken. Die bezeichnete Wirkung von Beimischungen auf Suspensoid und Emulsoid diente als Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen[1]).

2. Einfache Gallerte, deren tropfenflüssige Phase eine dritte Substanz in Lösung enthält.

Von den fünf Veränderlichen sind auch hier vier beliebig und unabhängig voneinander. Gleich dem Suspensoid haben wir für Gallerte:

$$\sigma = \varphi(p, T, h, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der dispersen Phase einer einfachen Gallerte ist eine Funktion vom Druck, von der Temperatur, der Konzentration der kolloid-dispersen Phase und der Konzentration der aufgelösten Substanz.

Bei gegebenem p, T, h hängt der Dispersitätsgrad der einfachen Gallerte von der Konzentration der aufgelösten Substanz ab. Da die Eigenschaften der Gallerte durch die spezifische Oberfläche ihrer dispersen Phase bestimmt werden, so hängen die physischchemischen und mechanischen Eigenschaften der Gallerten von den Konzentrationen der Beimischungen ab, die in ihrer dispersen Phase aufgelöst sind; bei Veränderungen der Lösungskonzentration verändern sich auch die Eigenschaften der Gallerte. Qualitativ wurde diese Abhängigkeit durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen festgestellt[2]).

$\underline{F = 3,\ r = 3.}$ Bei drei Freiheitsgraden besteht das trivariante System aus drei Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von den fünf Veränderlichen sind drei beliebig und unabhängig voneinander.

Hierzu gehören die Systeme:

1. Dampf + Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Medium eine dritte Substanz in Lösung enthält.

Indem wir T, h, h' als unabhängige Veränderliche ersehen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(T, h, h'), \quad p = \varphi_2(T, h, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der dispersen Phase des in Betracht kommenden Suspensoids ist eine Funktion der Temperatur, der Konzentration der kolloid-dispersen Phase und der Konzentration der im Medium molekular aufgelösten Substanz.

Die Dampfspannung des betrachteten Suspensoids (Emulsoids) ist eine Funktion der Temperatur und der zwei genannten Konzentrationen.

Der Dispersitätsgrad und die Dampfspannung des gegebenen (h = konst.) Suspensoid oder Emulsoid hängen bei gegebener Temperatur von der aufgelösten Substanz ab.

---

[1]) Siehe Literatur, Wo. Ostwald, loc. cit.

[2]) Literatur, siehe Wo. Ostwald, S. 201—208, 353.

2. Koagulat + Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Medium eine dritte Substanz in Lösung enthält.

Indem wir p, T, h' für unabhängige Veränderliche annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h'), \quad h = \varphi_2(p, T, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase sind Funktionen vom Druck, von der Temperatur und der Konzentration der molekular aufgelösten Substanz.

Bei gegebenem p und T entspricht jedem Wert von h' ein besonderer Wert von h, d. h. die kolloide Löslichkeit einer kolloid-dispersen Phase hängt von der Konzentration der Beimischung ab.

Dies erklärt die bekannte Tatsache, das allmähliche Ausscheiden des Koagulats bei allmählichem Wachsen der Konzentration der im Medium löslichen Substanz.

3. Feste Phase, durch die Substanz des Dispersionsmittels, gebildet + Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Medium eine dritte Substanz in Lösung enthält.

Indem wir p, h, h' als unabhängige Veränderliche ansehen und die feste Phase für eine Phase von bestimmtem Dispersitätsgrad annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, h, h'), \quad T = \varphi_2(p, h, h'),$$

d. h. die Gefriertemperatur des Emulsoids oder Suspensoids ist eine Funktion von dem Druck, der Konzentration der kolloid-dispersen Phase und der Konzentration der molekular aufgelösten Substanz.

4. Reines Suspensoid (oder Emulsoid) + eine mit demselben sich nicht vermengende und in demselben nicht lösliche Flüssigkeit, in der die Sudstanz der kolloid-dispersen Phase des Suspensoids molekular aufgelöst ist.

Indem wir p, T, h' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h'), \quad h = \varphi_2(p, T, h'),$$

d. h. die Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase des Suspensoids sind Funktionen von der Konzentration der molekulardispersen Lösung; mit der Veränderung einer Konzentration ändert ihre Grösse bei gegebenen p und T auch die andere.

$\underline{F = 2, r = 4.}$ Bei zwei Freiheitsgraden besteht das divariante System aus vier Phasen, von denen eine kolloid-dispers ist. Von den fünf Veränderlichen sind zwei beliebig und unabhängig voneinander.

Hierzu gehört das System:

Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Medium eine dritte Substanz

in Lösung enthält + Koagulat von einem bestimmten Dispersitätsgrad + Dampf.

Indem wir T und h' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$p = \varphi_1(T, h'),\ \sigma = \varphi_2(T, h'),\ h = \varphi_3(T, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase des in Betracht kommenden Systems, sowie der Dampfdruck sind Funktionen der Temperatur und der Konzentration der molekular-gelösten Substanz.

II.

Wollen wir den Zusammenhang zwischen den veränderlichen Grössen der eben betrachteten Systeme bei der Voraussetzung untersuchen, dass die kolloid-disperse Phase die im Medium molekular-aufgelöste dritte Substanz adsorbiert. Als Veränderliche erscheinen jetzt p, T, σ, h, h', h'', wo h die Konzentration der kolloid-dispersen Phase, h' die Konzentration der molekular-gelösten Substanz, h'' die Konzentration adsorbierten Substanz ist, unter der ich das Verhältnis der ganzen adsorbierten Quantität zur adsorbierenden Oberfläche verstehe.

Wie aus nachfolgendem zu ersehen ist, verändert die Adsorption den Dispersitätsgrad des Systems: die Struktur der Emulsoide, Suspensoide und Gallerten, sowie die kolloide Löslichkeit und die Fähigkeit zu koagulieren hängen von der Konzentration der adsorbierten Substanz ab.

$F = 4$, $r = 2$. Das tetravariante System hat sechs veränderliche Grössen, von denen vier beliebig und voneinander unabhängig sind. Indem wir für die unabhängigen Veränderlichen p, T, h, h'' annehmen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h, h''),\ h' = \varphi_2(p, T, h, h''),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der dispersen Phase der Suspensoide, Emulsoide und Gallerten sind Funktionen vom Druck, von der Temperatur, der Konzentration der dispersen Phase und der Konzentration der adsorbierten Substanz.

Die Konzentration der molekular-gelösten Substanz ist bei gegebenem p, T, h eine Funktion der Konzentration der adsorbierten Substanz.

Indem wir als unabhängige Veränderliche p, T, h, h' betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h, h'),\ h'' = \varphi_2(p, T, h, h'),$$

d. h. die spezifische Oberfläche der kolloid-dispersen Phase ist eine Funktion von der Konzentration der molekular-gelösten Substanz.

$F = 3$, $r = 3$. Zu den trivarianten Systemen aus drei Phasen gehören:

1. Dampf + Suspensoid (oder Emulsoid), dessen Dispersionsmittel eine molekular-aufgelöste Substanz besitzt. Indem wir T, h, h'' als unabhängige Veränderliche ansehen, haben wir:

$$p = \varphi_1(T, h, h''), \quad \sigma = \varphi_2(T, h, h''), \quad h' = \varphi_3(T, h, h'').$$

2. Koagulat + Suspensoid (Emulsoid), dessen Dispersionsmittel eine molekular-gelöste Substanz enthält. Indem wir p, T, h'' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h''), \quad h = \varphi_2(p, T, h''), \quad h' = \varphi_3(p, T, h'').$$

3. Feste Phase von einem bestimmten Dispersitätsgrad, die durch die Substanz des Dispersionsmittels gebildet ist + Suspensoid (Emulsoid), dessen Dispersionsmedium eine molekular-gelöste Substanz enthält. Indem wir p, h, h'' als unabhängige Veränderliche ansehen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, h, h''), \quad T = \varphi_2(p, h, h''), \quad h' = \varphi_3(p, h, h''),$$

d. h. die Gefriertemperatur des in Betracht kommenden Systems ist bei gegebenem p und h eine Funktion von der Konzentration der adsorbierten Substanz.

Durch zwei Substanzen gebildete kolloide Systeme mit zwei veränderlichen Oberflächen.

Wenn ein System durch zwei Substanzen gebildet ist, und die dasselbe zusammensetzenden Phasen zwei Veränderliche spezifische Oberflächen haben, so ist die Koexistenz der Phasen der Bedingung:

$$F = 6 - r$$

unterworfen.

$F = 3$, $r = 3$. Das trivariante System besteht aus drei Phasen, von denen zwei einen veränderlichen Dispersitätsgrad besitzen. Zu diesem Fall gehören die Systeme:

1. Suspensoid (oder Emulsoid) + die durch die Substanz des Dispersionsmittels gebildete kristallinische Phase von veränderlicher spezifischer Oberfläche. Von den fünf Veränderlichen p, T, σ, h, σ', wo σ' zur kristallinischen Phase gehört, sind drei beliebig und unabhängig voneinander.

Indem wir p, h, σ' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$T = \varphi_1(p, h, \sigma'), \quad \sigma = \varphi_2(p, h, \sigma'),$$

d. h. die Gleichgewichtstemperatur des in Betracht kommenden Systems ist bei gegebenen p und h eine Funktion von der Kristallgrösse der kristallinischen Phase.

2. Suspensoid (Emulsoid) + Koagulat von einem veränderlichen Dispersitätsgrad.

Indem wir p, T, h als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h), \quad \sigma' = \varphi_2(p, T, h),$$

d. h. die spezifische Oberfläche des Koagulats, und folglich dessen Struktur, sind Funktionen von dem Druck, der Temperatur und der Konzentration der kolloid-dispersen Phase. Indem wir als unabhängige Veränderliche p, T, σ' ansehen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, \sigma'), \quad h = \varphi_2(p, T, \sigma'),$$

d. h. der Dispersitätsgrad und die Konzentration der kolloid-dispersen Phase sind Funktionen von der spezifischen Oberfläche des Koagulats.

3. Übersättigte Lösung + Koagulat von veränderlichem Dispersitätsgrad.

Dieses System hat veränderliche Grössen p, T, σ, h, h^0, σ', wo h und σ zur kolloid-dispersen Phase gehören, h^0 die Konzentration der molekular-dispersen Lösung, σ' die spezifische Oberfläche des Koagulats ist.

Indem wir als unabhängige Veränderliche p, T, h^0 ansehen, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h^0), \quad h = \varphi_2(p, T, h^0), \quad \sigma' = \varphi_3(p, T, h^0),$$

d. h. die spezifische Oberfläche des im Gleichgewicht mit der Lösung befindlichen Koagulats und folglich seine Struktur ist bei gegebenen p und T eine Funktion von der Konzentration der molekular-dispersen Substanz.

In dem Fall, wo eine dritte Substanz in molekular-dispersem Zustand vorhanden ist, sind alle genannten Veränderlichen auch Funktionen von der Konzentration der dritten Substanz.

Durch drei Substanzen gebildete kolloide Systeme mit zwei veränderlichen Oberflächen.

Ist ein System durch drei Substanzen gebildet, und haben die dasselbe zusammensetzenden Phasen zwei veränderliche, spezifische Oberflächen, so hat die Phasenregel die Gestalt:

$$F = 7 - r.$$

Ich will einige hierzu gehörende Fälle betrachten.

$F = 4$, $r = 3$. Das tetravariante System besteht aus drei Phasen, von denen zwei einen veränderlichen Dispersitätsgrad besitzen.

Hierzu gehören:

1. Suspensoid mit zwei kolloid-dispersen Phasen, die durch zwei verschiedene Substanzen gebildet sind.

2. Emulsoid mit zwei dispersen Phasen, die durch zwei verschiedene Substanzen gebildet sind.

3. Kolloides Dreiphasensystem, das die dispersen Phasen des Suspensoids und Emulsoids besitzt.

Diese Systeme haben sechs veränderliche Grössen p, T, σ, h, σ', h'.

Indem wir p, T, h, h' als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h, h'), \quad \sigma' = \varphi_2(p, T, h, h'),$$

d. h. die spezifischen Oberflächen der zwei dispersen Phasen hängen von den Konzentrationen derselben Phasen ab.

Die Einführung einer neuen kolloid-dispersen Phase in das zweiphasige Suspensoid oder Emulsoid ruft folglich eine Veränderung in dessen Dispersitätsgrad hervor. In dieser Hinsicht ist die Wirkung einer neuen kolloid-dispersen Phase der Wirkung einer molekular-dispersen Substanz analog.

Die Abhängigkeit der Struktur der Suspensoide und Emulsoide von der Einführung einer neuen kolloid-dispersen Phase ist experimentell ermittelt worden.

$\underline{F = 3,\ r = 4.}$ Das trivariante System besteht aus vier Phasen. Von den hierzu gehörenden Systemen will ich ein solches betrachten: Zwei miteinander sich nicht vermischende und unlösliche Medien, von welchen in jedem eine und dieselbe Substanz kolloid verteilt ist

Dieses System hat sechs veränderliche Grössen p, T, σ, h, σ', h'

Indem wir p, T, h als unabhängige Veränderliche betrachten, haben wir:

$$\sigma = \varphi_1(p, T, h), \quad \sigma' = \varphi_2(p, T, h), \quad h' = \varphi_3(p, T, h),$$

d. h. die kolloide Verteilung der Substanz in zwei sich berührenden Suspensoiden oder Emulsoiden ist nicht willkürlich: die spezifische Oberfläche und Konzentration der einen dispersen Phase ist eine Funktion von der Konzentration der andern dispersen Phase.

Odessa.

Die Stabilitätsbedingungen der beiden Kristallarten des Phenols.

Von

G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 10.)

Wenn zwei Kristallarten eines Stoffes eine Gleichgewichtskurve besitzen, die sich über ein grosses Temperaturintervall erstreckt, so ist bei tiefen Temperaturen die Umwandlungsgeschwindigkeit in Zustandspunkten der Gleichgewichtskurve nicht mehr durch den Wärmefluss zum System geregelt, sondern die Umwandlungsgeschwindigkeit in Zustandspunkten der Gleichgewichtskurven sinkt auf kleine, ja unmerklich kleine Werte. Infolgedessen kann man bei tiefen Temperaturen den Druck auf die weniger dichte Kristallart über ihren Gleichgewichtsdruck steigern, ohne die Umwandlung in die dichtere Kristallart zu erzwingen. Umgekehrt kann aber auch die dichtere, bei höhern Drucken stabile Form bei tiefen Temperaturen und kleinen Drucken realisiert werden[1]). Hiervon kann man Anwendung machen, um Kristallarten, welche nur bei hohen Drucken stabil sind, bei kleinen Drucken zu realisieren und sie den druckfesten Gefässen, in denen sie hergestellt wurden, behufs Untersuchung oder Verwendung zu entnehmen.

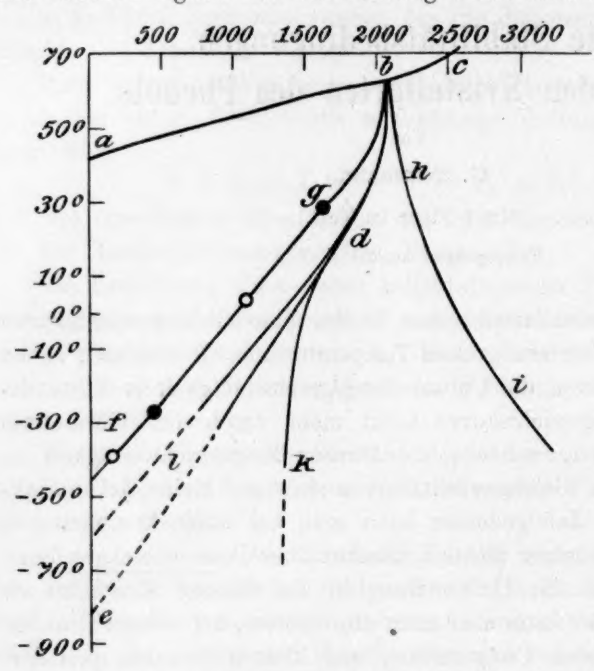
Im folgenden wird über die Resultate von Versuchen berichtet, welche angestellt wurden, um die Existenzbedingungen der beiden Phenolarten genauer festzustellen.

Das Zustandsdiagramm des Phenols ist früher[2]) von mir ausgearbeitet worden. Die Kurve *ab* ist die Schmelzkurve der weniger dichten Kristallart (Phenol I), und die Kurve *bc* die der dichtern Kristallart (Phenol II). In den Punkten der Umwandlungskurve *bd* sind die beiden Kristallarten miteinander im Gleichgewicht, und zwar stellt sich hier das Gleichgewicht entsprechend der Geschwindigkeit der Volumenänderung des aus beiden Kristallarten bestehenden Systems ein, der Wärmefluss kommt hierbei kaum in Betracht, da die Um-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 569 (1909); Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 285 (1909).

[2]) Kristallisieren und Schmelzen S. 308 und 108—111.

wandlungswärme bei 40° verschwindend klein ist. Unterhalb 40° wird die Geschwindigkeit der Umwandlung nicht nur durch die Geschwindigkeit der Volumenänderung, sondern auch noch durch den Wärmefluss bestimmt. Bei tiefern Temperaturen unterhalb 10° beginnt sich dann die individuelle Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems geltend zu machen, welche mit sinkender Temperatur stark abnimmt, so dass, auch wenn beide Kristallarten miteinander in Berührung sind, der Druck zwischen den beiden Kurven $l d$ und $k d$ geändert werden kann, ohne dass eine merkliche Änderung in der Menge der beiden Kristallarten eintritt. Es ergibt sich dieses aus den früher[1]) bis zu — 20° ausgeführten Versuchen.



Für die Darstellung des Phenols II beim Druck von 1 kg war die Kenntnis der Temperaturen notwendig, bis zu denen das Phenol II unter verschiedenen Drucken sich beim Erwärmen erhalten kann, ohne in das Phenol I überzugehen. Hierzu wurde das Phenol I in eine Röhre aus Pergamentpapier gebracht, die an ihren beiden Enden durch Ebonitplatten geschlossen wurde. Um das Eindringen der druckübertragenden Flüssigkeit, Petroleumäther, in das Phenol zu verhindern, wurde die Hülse mit einer Schicht von Kollodium überzogen. Diese Hülse mit Phenol wurde in einen kleinen Nickelstahlzylinder[2]) gebracht, der, wie früher, mit einem grössern Zylinder in der Weise verbunden war, dass in ihn als druckübertragende Flüssigkeit nur Petroleumäther gelangen konnte.

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 106.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 577 Fig. 3 (1909).

Steigert man bei 15° den Druck auf dem Phenol I, so tritt die spontane Umwandlung desselben in das Phenol II bei ziemlich verschiedenen Drucken ein, nämlich in drei verschiedenen Versuchen bei:

1745 bis 2000 kg pro 1 qcm
2230 bis 2475 „ „ „
2065 bis 2355 „ „ „

Kühlt man, nachdem der Druck bis auf 3000 kg pro 1 qcm gesteigert ist, und das Phenol I sich sicher in das Phenol II umgewandelt hat, das kleine Nickelstahlgefäss, in dem sich die Hülse mit dem Phenol II befindet, in einer Mischung von Kohlensäure-Schnee und Äther ab und erniedrigt darauf bei — 80° den Druck auf dem Phenol II, so tritt während der Druckerniedrigung bis auf 1 kg pro 1 qcm eine Umwandlung des Phenols II in das Phenol I nicht ein, was aus der Tatsache folgt, dass bei einer Verschiebung des Pumpenkolbens um gleiche Längen die diesen Verschiebungen entsprechenden Druckdifferenzen sich kontinuierlich ändern. Nimmt man nun den Nickelstahlzylinder aus dem Kohlensäure-Ätherbade und lässt ihn sich langsam an der Luft erwärmen, wobei man seine Temperatur mittels eines an den Zylinder gepressten Thermoelementes verfolgt, so findet man, dass bei einer bestimmten Temperatur, welche in hohem Masse von dem Druck abhängt, eine schnellere Drucksteigerung, als unter oder über dieser Temperatur eintritt. Diese Drucksteigerungen Δp sowie die Drucke und Temperaturen, bei denen das Phenol II sich spontan in das weniger dichte Phenol I umwandelt, sind in folgender Tabelle, zusammengestellt:

p	t	Δp
154	— 39°	24
410	— 28·2	35
1025	+ 3·5	45
1625	+ 29	45

In der Figur sind im Zustandsdiagramm des Phenols die Zustandspunkte, bei denen das Phenol II sich spontan in das Phenol I umwandelt, eingetragen. Die sie verbindende Kurve fg[1]) liegt bei Tem-

[1]) Bei einem frühern Versuche (Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 578) trat die Umwandlung des Phenols II in das Phenol I bei 400 kg erst bei + 10° ein. Der Grund hierfür ist, dass bei diesem Versuche das Phenol sich nicht frei beweglich in einer Hülse, umgeben von Petroleumäther, befand, sondern den ganzen Hohlraum des Gefässes ausfüllte. Die Folge hiervon war, dass bei Beginn der Umwandlung der Druck in dem Gefäss stieg, ohne dass das Manometer diese Druckerhöhung angab. Ähnliche Abnormitäten treten bei der Umwandlung von Eis III in Eis I ein, wenn nicht

peraturen, die durchweg höher sind, als die der Kurve *ld*. Diese Kurve gibt die Drucke für verschiedene Temperaturen an, bis zu denen der Druck erniedrigt werden muss, bevor eine merkliche Umwandlung von Phenol II in I eintritt, für den Fall, dass beide Phenolarten miteinander in Berührung sind. Die Kurve *dl* gibt also die Temperaturen und Drucke an, bei denen die Geschwindigkeit der Umwandlung von Phenol II in Phenol I denselben merklichen Betrag erreicht. Dagegen gibt die Kurve *fg* diejenigen Drucke und Temperaturen an, bei denen das spontane Umwandlungsvermögen von Phenol II in I denselben merklichen Wert erhält. Wie zu erwarten ist, sind bei demselben Druck die Temperaturen der Kurve *fg* höher, als die der Kurve *ld*, weil gewissermassen der Vorgang der spontanen Umwandlung im Vergleich zur Umwandlung in Gegenwart beider Phasen doppelt gehemmt ist. Zur Überwindung der doppelten Hemmung ist naturgemäss eine grössere molekulare Beweglichkeit des Stoffes, die ja bei höherer Temperatur erreicht wird, erforderlich.

Wie erwähnt, verliert man beim Verfolgen der Umwandlungskurve *bd* nach tiefern Temperaturen hin die Indizien ihrer Existenz wegen Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Phasen. Würde man das Phenol I nach der dilatometrischen Methode beim Druck einer Atmosphäre daraufhin untersuchen, ob das Phenol einen Umwandlungspunkt bei tiefern Temperaturen besitzt, so würde man einen solchen nicht finden, und doch liegt bei diesem Druck bei etwa — 80° ein Umwandlungspunkt, dessen Existenz aber erst aus Versuchen bei hohen Drucken erschlossen werden kann. Diese Erfahrungen sind von prinzipieller Bedeutung. Es gibt eine Reihe von Stoffen (Kohlenstoff, Calciumcarbonat und verschiedene Silikate), die in zwei Modifikationen von erheblich verschiedener Dichte auftreten, und für welche Umwandlungspunkte beim Druck einer Atmosphäre nicht bekannt sind, weil bei ihnen die für die Realität eines Umwandlungspunktes notwendige Bedingung nicht erfüllt ist, nämlich die, dass sowohl das spontane Umwandlungsvermögen als auch die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Umwandlungspunkt merkliche Werte annehmen. In Analogie mit dem Phenol haben wir zu schliessen, dass die Umwandlungspunkte dieser Modifikationen beim Drucke einer Atmosphäre immer unterhalb der Temperatur liegen werden, bei welcher ihre dichtern Formen bei Temperatursteigerung spontan in die weniger dichten Formen übergehen.

Sorge dafür getragen wird, dass der sich umwandelnde Stoff frei beweglich in dem Gefäss sich befindet, so dass der von dem Manometer angezeigte hydrostatische Druck wirklich auf dem zu untersuchenden Stoffe lastet.

So muss der Umwandlungspunkt von Graphit in Diamant erheblich unterhalb 1000° liegen, da bei dieser Temperatur die spontane Umwandlung des Diamantes in Graphit schon merklich wird.

Steigert man den Druck bei + 15° auf dem Phenol I, so tritt die spontane Umwandlung, wie erwähnt, zwischen 1800 und 2400 kg ein. Bei — 80° kann man aber den Druck auf dem weniger dichtenPhenol I bis mindestens 3100 kg steigern, ohne dass eine Umwandlung in das dichtere Phenol II eintritt. Der Versuch, der dieses beweist, wurde in folgender Weise ausgeführt. Nach der Abkühlung des kleinen Nickelstahlgefässes in Kohlensäure-Äthermischung wurde der gut schliessende Pumpenkolben um je 20 mm eingetrieben, und die dieser Volumenverkleinerung entsprechende Drucksteigerung beobachtet. Diese Drucksteigerungen wachsen gleichmässig mit abnehmendem Volumen. Eine merkliche Umwandlung des Phenols I in das dichtere Phenol II hat also nicht stattgefunden. Es wäre ja möglich, dass in Wirklichkeit die spontane Umwandlung eingetreten ist, dass aber, weil bei — 80° die Umwandlungsgeschwindigkeit so gering ist, sich nur ein kleiner Teil umgewandelt hat. Die Kurve *hi* gibt also vielleicht nicht die Kurve gleicher Wahrscheinlichkeiten des spontanen Überganges von Phenol I in Phenol II für eine Menge von 3·5 g an, sondern hat möglicherweise die Bedeutung, dass bei ihren Temperaturen und Drucken praktisch eine merkliche Umwandlung des Phenols I in das Phenol II nicht nachzuweisen ist.

Nachdem man sich in dieser Weise über die Bedingungen der praktischen Realisierbarkeit der beiden Phenolformen orientiert hatte, wurde zur Darstellung des Phenols II unter dem Drucke einer Atmosphäre und seiner Überführung in offene Gefässe geschritten. Dieser Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Nach Herstellung des Phenols II durch Drucksteigerung bei 15° bis 3000 kg wurde der kleine Nickelstahlzylinder, in dem sich das Phenol II in der oben beschriebenen Hülse befand, in Äther-Kohlensäuremischung auf — 80° abgekühlt und dann der Druck bis auf 1 kg erniedrigt. Darauf wurde der Zylinder aus seinem Bade entfernt, in einen kräftigen Schraubstock eingeklemmt und seine beiden Schrauben im Laufe einer Minute geöffnet, wobei die Hülse mit dem Phenol II in Petroleumäther, der durch hineingeworfenen Kohlensäureschnee bis auf — 76° gekühlt war, fiel. Entnahm man nun das Phenol II, ohne seine Temperatur merklich zu steigern, seiner Hülse, und führte es in eine auf — 80° abgekühlte Mischung von etwa zwei Volumenteilen Petroleumäther und einem Volumenteil Chloroform, in der das Phenol I bei — 80° gerade schwamm, so sank das Stück-

chen aus Phenol II sofort zu Boden. Fügte man nun dieser Mischung noch etwas Chloroform zu, so sah man den erheblichen Unterschied in der Dichte der beiden Phenolarten sehr deutlich. Während das Phenol I an der Oberfläche der Flüssigkeit sich befand und auch beim Umrühren von derselben nicht fortzubringen war, blieb das Phenol II am Boden des Gefässes. Schnitt man ein Stück des Phenol II-Zylinders, der von seiner Hülse umgeben war, ab und brachte es in ein Probierglas, so sah man deutlich, wie das Phenol beim Erwärmen seine Hülle sprengte, indem es sich merklich ausdehnte. Ein deutliches Zerrieseln, wie bei der Umwandlung von Eis III in Eis I[1]), trat aber bei der Umwandlung des Phenols nicht ein, weil die Volumenänderung beim Übergang von Phenol I in Phenol II 0·06 ccm pro Gramm beträgt, während sie für die Umwandlung des Eises III in Eis I 0·19 ccm pro Gramm erreicht, also dreimal so gross ist wie beim Phenol. Wenn auch das Zerrieseln bei der Umwandlung von Phenol II in Phenol I nicht eintritt, so sieht man doch, dass beim Erwärmen das Stück des Phenols II rissig wird und eine erhebliche Lockerung desselben, die auf eine diskontinuierliche Veränderung seines Volumens deutet, eintritt.

Die beiden durch eine recht erheblich verschiedene Dichte unterschiedenen Kristallarten des Phenols lassen sich auch ausserhalb ihrer Zustandsfelder absoluter Stabilität realisieren. Die betreffenden Realisierungskurven wurden bestimmt, und das dichtere Phenol auch in offenen Gefässen dargestellt. Phenol gleicht darin dem Graphit, dass es wie dieser beim gewöhnlichen Druck keinen Umwandlungspunkt aufweist, weil bei den betreffenden Temperaturen das spontane Kristallisationsvermögen und die Umwandlungsgeschwindigkeit von Phenol I in Phenol II wie die von Graphit in Diamant zu kleine Werte haben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 285.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Über die Bestimmung von Verbrennungswärmen mittels der kalorimetrischen Bombe unter Benutzung des Platinwiderstandsthermometers.

Von

Franz Wrede.

(Eingegangen am 14. 8. 10.)

Unter obigem Titel haben schon früher in dieser Zeitschrift Emil Fischer und ich ausführlich über die von uns ausgebildete und zu einer grossen Reihe von Untersuchungen angewandte Arbeits- und Berechnungsmethode referiert[1]) und gleichzeitig aus unsern Resultaten zwei Zahlenwerte, nämlich die Verbrennungswärmen der Benzoesäure und des Rohrzuckers, mitgeteilt. Diese beiden Werte repräsentieren, entsprechend der durch die Anwendung des Platinthermometers erhöhten Genauigkeit der Temperaturmessung, einen Fortschritt gegenüber den ältern Messungen insofern, als sie eine bedeutend engere Fehlergrenze, nämlich nicht mehr als ± 0.5 ‰ haben dürften.

Da wir mit dieser Genauigkeit das nach dem derzeitigen Stande der Messtechnik Mögliche erreicht zu haben glaubten, so haben wir nicht gezögert, die Benutzung dieser beiden Werte zu empfehlen zur Eichung von andern Kalorimetern durch Verbrennung der genannten Substanzen, zumal die so erreichbare Genauigkeit der Eichung eine höhere sein wird, als die bei späterm praktischen Gebrauch des betreffenden Apparates im allgemeinen geforderte Genauigkeit der Bestimmungen. In der Tat ist seither auch schon von verschiedenen Seiten von dieser bequemen Eichungsmethode Gebrauch gemacht worden.

Zu dieser Anwendung als Normalien eignen sich die genannten Werte, ausser durch ihre relative Zuverlässigkeit, auch noch ganz besonders dadurch, dass sie, im Gegensatz zu ältern Werten, in direkter Beziehung zum absoluten Massystem stehen. Denn durch die elektrische Eichung unsers Kalorimeters unter Verwendung des Normalelements sind auch die genannten Werte für die Verbrennungswärme von Benzoesäure und Rohrzucker auf dieses bezogen, d. h. sie sind

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 218 ff. (1909).

innerhalb der Versuchsfehlergrenzen direkt an das C. G. S.-System angeschlossen: ein Vorteil, der jedem einleuchten wird, der Gelegenheit hatte, den Einfluss der variablen und experimentell nur schwer exakt definierbaren spezifischen Wärme des Wassers auf die Entwicklung der kalorimetrischen Messmethoden kennen zu lernen. Schon seit langer Zeit hat neben andern besonders W. Ostwald die Notwendigkeit betont, an Stelle der Kalorie ein absolutes Mass einzuführen. Dass dies bisher nicht allgemein geschehen ist, liegt ausser an der Verbreitung des Begriffs „Kalorie“ selbst in weitesten Laienkreisen, hauptsächlich wohl daran, dass die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und absolutem Mass sich nicht leicht mit wünschenswerter Exaktheit feststellen lässt. Speziell für die Messung der Verbrennungswärme kommt hinzu, dass eine direkte Umrechnung älterer Werte auf absolutes Mass untunlich ist, und dass es ausserdem bisher an direkt in absolutem Mass bestimmten Werten fehlte, mit denen man die umgerechneten ältern hätte vergleichen können. Diesem Mangel helfen unsere Werte ab, indem sie sowohl selbst absolut sind, als auch in einfachster Weise dazu dienen können, andere Kalorimeter, bzw. mit diesen zu bestimmende neue Werte an das absolute System anzuschliessen und so indirekt — wie unten noch näher ausgeführt wird — eine Umrechnung auch der ältern Zahlen vielleicht ermöglichen werden.

Zur Erleichterung des Übergangs, bzw. solange noch keine grössere Anzahl von absoluten Werten vorliegt, kann zunächst immerhin noch die Umrechnung aus den absoluten Werten auf Kalorien mit angegeben werden, wie wir dies ebenfalls a. a. O. getan haben[1]); es darf aber dann nicht unterlassen werden, immer wieder auf die in dem benutzten Umrechnungsfaktor liegende Unsicherheit hinzuweisen. Gerade die Unsicherheit dieses Faktors, des mechanischen Wärmeäquivalents, wäre übrigens der triftigste Grund dafür, bei Verbrennungswärmebestimmungen vom absoluten Mass auszugehen, da diese bezüglich ihrer relativen Genauigkeit jenem Werte schon seit langem überlegen sind. Bei der ausserordentlichen Schwierigkeit, welche die Messung des mechanischen Wärmeäquivalents bietet, ist bis auf weiteres, d. h. bis zu einer Nachprüfung der letzten Resultate[2]), der betreffende Faktor als bis auf ca. 2 ‰ unsicher anzusehen. Anderseits nimmt aber z. B. Langbein für seine Bestimmungen von Verbrennungswärmen seit langem eine relative Fehlergrenze von nicht mehr als ± 1 ‰ in Anspruch,

---

[1]) Loc. cit. S. 235.

[2]) Siehe Verh. d. D. Physik. Ges. **10**, 584 (1908).

— ein Resultat, das seitdem auch von andern erzielt wird[1]). Wenn aber anderseits versucht worden ist, auf der Basis des vorhandenen, allerdings ausserordentlich umfangreichen Materials an ältern Bestimmungen z. B. die Verbrennungswärme irgend einer Substanz aus ihrer Konstitution mittels einer Formel und unter Benutzung empirischer Konstanten zu berechnen, so müssen solche Experimente doch unbedingt als verfrüht bezeichnet werden. Ich will es unterlassen, an dieser Stelle auf die Zuverlässigkeit früherer Bestimmungen näher einzugehen, da sich z. B. aus einem Vergleich der Bestimmungen verschiedener Forscher für die gleichen Substanzen ein deutliches Bild von der Unsicherheit der vorhandenen Werte ergibt. Diese Unsicherheit wird dadurch, dass wenig oder keine Beobachtungsdaten, häufig auch nur ungenügende Angaben über die Erlangung der angewandten Konstanten[2]) vorhanden sind, so gross, dass, wenigstens für die Anwendung zu theoretischen Schlussfolgerungen, ein verhältnismässig nur noch geringer Teil jener Werte Bedeutung hat. Ganz allgemein kann man sagen, dass es bisher fast immer an einer Basis fehlt, auf der man zwei Zahlenwerte von verschiedenen Autoren vergleichen könnte.

Ein Hauptziel unserer oben genannten Veröffentlichung war es daher, die leichte und sichere Feststellung des Wasserwertes eines beliebigen Verbrennungskalorimeters in absolutem Mass zu ermöglichen, so dass, wenigstens in Zukunft, gleiche Arbeitsmethode vorausgesetzt, die Zahlen verschiedener Beobachter ohne weiteres — innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens — direkt miteinander vergleichbar sein müssen.

Sehr zu wünschen wäre es natürlich, wenn von anderer Seite unsere Werte mit wenigstens gleicher Sorgfalt neu bestimmt würden, damit eine noch grössere Sicherheit für diese „Normalwerte" erreicht wird; unserer diesbezüglichen Aufforderung ist aber leider bisher noch von keiner Seite Folge gegeben worden. Erst nachdem so die Grundlage für neue Bestimmungen einer Kontrolle unterzogen und weiter eine grössere Anzahl von Werten in absolutem Mass bestimmt sein wird, dürfte es an der Zeit sein, das vorhandene, ältere Zahlenmaterial darauf zu prüfen, ob durch Umrechnung noch eine Beziehung zum absoluten Mass, und auf dessen Basis eine solche zwischen den Zahlen verschiedener Autoren zu finden ist. Dies dürfte beispielsweise der Fall sein bei einem grossen Teil der Bestimmungen von Stohmann und

[1]) Z. B. Th. W. Richards, Proc. Amer. Acad. **42**, 537 ff. (1907) und Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 268 ff. (1910).

[2]) Besonders des „Wasserwertes".

Berthelot, dagegen muss das reiche Zahlenmaterial, das uns Julius Thomsen hinterlassen hat, sehr eingehend revidiert werden. Denn während dort eine teilweise recht ansehnliche — relative — Genauigkeit der Bestimmungen erzielt ist, fehlt es hier noch an jedem Anhalt, der ein gleiches Urteil rechtfertigen könnte. Wenigstens ist seit der Kritik, die Stohmann an der Verwendung des „Universalbrenners" von Thomsen geübt hat[1]), keinerlei Widerspruch oder gar Widerlegung der schwerwiegenden Vorwürfe erfolgt oder allgemein bekannt geworden. Wie mir jedoch von anderer Seite brieflich mitgeteilt wird, besteht dort die Absicht, die möglichen Fehlerquelleu der Thomsenschen Methode genauer zu untersuchen, um so wenigstens eine gerechte Würdigung dieses grossen und wichtigen Teils vom Lebenswerk dieses hochbedeutenden Thermochemikers zu ermöglichen. Inzwischen sollte aber von diesem Zahlenmaterial nur mit äusserster Vorsicht Gebrauch gemacht werden[2]).

Auf die Schwierigkeit der direkten Bestimmung des Wasserwertes eines Kalorimeters auf der Basis der Wärmekapazität des Wassers ist es zurückzuführen, dass die diesbezüglichen Versuche nicht immer den wünschenswerten Erfolg hatten, und dass die Verbrennungswärmen, die mit zwei verschiedenen Apparaten gewonnen wurden, selbst bei gleich guter Arbeit und Arbeitsmethode nicht miteinander übereinstimmen konnten. Für die Umrechnung der ältern Werte — auch der mit der kalorimetrischen Bombe gewonnenen — auf absolutes Mass, genügt es unter diesen Umständen also auch nicht, den Wert des mechanischen Wärmeäquivalents als Faktor einzusetzen. Es ist aber zu beachten, dass ein einmal festgelegter Wasserwert eines Apparates wohl immer für eine grosse Reihe von Versuchen beibehalten worden ist, diese letztern also alle den gleichen relativen Fehler enthalten. Es handelt sich also darum, für solche Versuchsserien den zugehörigen konstanten Korrekturfaktor festzustellen. Wenn z. B. Stohmann und seine Mitarbeiter die Bestimmung des Wasserwertes ihres Apparates, die sie 1889 ausführten[3]), den Berechnungen ihrer sämtlichen Verbrennungen zugrunde legten, die sie seitdem ausführten bis zum Jahre 1894, wo Stohmann, um den Anschluss an die Arbeiten von Berthelot zu

---

[1]) Siehe Journ. f. prakt. Chemie [35] **143**, 136 ff. (1887).

[2]) Für verfrüht sind deshalb auch die Versuche Redgroves (siehe Chem. News **95**, 301; **96**, 188; **97**, 183, 253, 266 usw.) zu erachten, der auf Grund der Thomsenschen Werte Formeln aufstellte, mittels deren er aus der Konstitution eines Körpers dessen Verbrennungswärme berechnete.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [39] **147**, 503 ff. (1889).

gewinnen, seinen Apparat neu eichte [1]), indem er eine Anzahl Substanzen darin verbrannte, für die er und Berthelot annähernd die gleichen Zahlenresultate erzielt hatten, so kann man für seine sämtlichen Werte von 1889—1894 den Umrechnungsfaktor auf absolutes Mass leicht dadurch finden, dass man die Zahlen für diejenigen Substanzen, für die dann event. auch neuere, absolute Werte vorliegen, direkt mit den letztern vergleicht. Vorausgesetzt, dass dieser Vergleich einen konstanten Wert und nicht wider Erwarten grössere Unregelmässigkeiten ergibt, liegt kein Grund vor, die Umrechnung mit diesem Faktor für die ganze Serie der Stohmannschen Werte von 1889—1894 zu unterlassen. Ebenso liegen die Verhältnisse bezüglich der Serie von 1894—1897. Auch bei Berthelot werden sich ganze Reihen von Zahlen, soweit diese von jeweils dem gleichen Mitarbeiter herrühren, als Serien mit konstantem Fehler feststellen lassen.

Bemerken will ich hier noch, dass mir von Herrn Dr. Langbein brieflich bestätigt wird, dass die bei Stohmann während der betreffenden Zeitabschnitte verwendeten Wasserwerte tatsächlich mit den oben bezeichneten übereinstimmen.

Ist nun auch die vorstehend skizzierte Umrechnungsmethode über den durch Vergleich mit erst noch in grösserer Anzahl neu zu bestimmenden Werten rekonstruierten, bzw. korrigierten Wasserwert keine ideale Lösung des Problems, die ausserordentlich grosse Anzahl der vorhandenen Werte für Verbrennungswärmen auf das absolute Masssystem zu beziehen und verwertbar zu machen, so ist dieser Weg doch der einzige, der dorthin führt, ohne Unsicherheiten in die Zahlen hineinzutragen, die zu der bei den Messungen erzielten Genauigkeit relativer Art in allzu ungünstigem Verhältnis stehen.

Da die ältern Bestimmungen durchweg mindestens eine Fehlergrenze von 0·1 %, meistens aber 0·3 % und mehr haben, so ist die Genauigkeit von 0·1 %, die jetzt wohl im Durchschnitt erreicht werden kann, für die zum Vergleich heranzuziehenden neuen Werte im allgemeinen ausreichend. Für die grosse Mehrzahl der energetischen Schlussfolgerungen aber, für die gerade die Verbrennungswärme die wichtigste Basis darstellt, muss doch eine engere Fehlergrenze angestrebt werden Ich möchte deshalb hier noch einiges über die Zuverlässigkeit der neuen d. h. der Werte in absoluten Einheiten im allgemeinen sagen, bevor ich dazu übergehe, einige weitere Resultate zu besprechen, die nach unserer Methode, d. h. unter Benutzung des Platinwiderstandsthermometers gewonnen sind.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [49] **157**, 99 ff. (1894).

Insofern als die Genauigkeit der Messung von Verbrennungswärmen, ausser von der Exaktheit der Wägungen, von der Schärfe der Temperaturmessung abhängt, scheint sie durch die Einführung des Platinthermometers allen Anforderungen fürs erste entsprechen zu können. Es kommen aber noch zwei weitere wichtige Punkte in Betracht, deren Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates gar nicht hoch genug zu veranschlagen ist.

Zunächst ist es die Reinheit und der äussere Zustand des Untersuchungsmaterials, worauf bei feinern Messungen ganz besondere Rücksicht genommen werden muss. Denn, wie unten noch zu erwähnen ist, kommt es gelegentlich nicht nur auf möglichste chemische Reinheit der betreffenden Substanz, sondern auch darauf an, dass es in eindeutig bestimmter Zustandsmodifikation (Kristallform, Polymerisationsstufe usw.) zur Untersuchung verwandt wird[1]).

Der zweite Punkt ist die Möglichkeit, dass in der sonst so vorzüglich arbeitenden Berthelotschen Bombe auch unvollständig verlaufende Verbrennungen vorkommen können. Abgesehen von den Fällen, wo im Verbrennungstiegel oder an den Wänden der Bombe Substanzreste oder Russ, oder aber in den die Bombe beim Öffnen verlassenden Gasen durch den Geruch noch deutlich wahrnehmbare Spuren unverbrannten Materials zu finden sind, ist es möglich, dass eine Verbrennung doch noch unvollkommen verlaufen sein kann. Ähnliches beobachtete z. B. Th. W. Richards bei der Verbrennung von Benzol. Bei den Messungen mit dem Platinthermometer, das ja eine unverhältnismässig geringere Trägheit besitzt als das Quecksilberthermometer, konnte ich beobachten, dass gelegentlich der Temperaturanstieg im Kalorimeter langsamer verlief — was wohl auf eine nicht momentan verlaufene Verbrennung zurückzuführen sein dürfte —, und dass gerade in solchen Fällen die relative Übereinstimmung der Resultate unsicher wurde. Durch geeignete Massnahmen kann man zwar meist die Verbrennung eines Körpers verbessern, z. B. indem man die Wirkung des komprimierten Sauerstoffs erhöht, entweder nach Richards durch Konzentration des Sauerstoffs oder, wie wir dies schon früher taten, durch Erhöhung des Sauerstoffdrucks, event. bis auf 50 Atmosphären. — Manchmal bleibt aber trotzdem sogar noch völlig unangegriffene Substanz in der Bombe zurück, sei es, dass die Verbrennung von selbst zum Stillstand gekommen ist, sei es, dass, infolge leichter Verdampfbarkeit des Materials, ein Teil desselben, ohne entzündet zu werden, sich dem Be-

[1]) Siehe unten S. 89 Naphtalin.

reich der Flamme entzogen hat[1]). Jedenfalls ergibt sich aus alledem, dass der augenscheinliche Befund in der Bombe nur ein wenig sicheres Merkmal für die Vollständigkeit der Verbrennung sein kann. Ein Radikalmittel, jede Substanz in der Bombe quantitativ zu verbrennen, gibt es nach meinen Erfahrungen nicht. Vielmehr wird man für erhöhte Ansprüche an Genauigkeit für jeden Körper erst die geeignetste Verbrennungsmethode ausprobieren müssen und sich nicht mit einer kleinen Anzahl von Bestimmungen begnügen dürfen, wenn man nicht sichere Anhaltspunkte dafür hat, dass die Reaktion glatt und vollständig verlaufen ist.

Berücksichtigt man, dass Verunreinigungen des Präparates häufig nicht durch die gewöhnliche chemische Analyse, Änderungen der Modifikation meist nicht durch den Augenschein oder sonstige einfachere Mittel, und die Unvollständigkeit der Verbrennung vielleicht nicht einmal durch eine grössere Reihe von Versuchen entdeckt werden können, dass aber andererseits jeder einzelne dieser Einflüsse das Resultat weit mehr als um 1 ‰ fälschen kann, so ergeben sich aus dieser Sachlage die Schwierigkeiten, die der Festlegung der Verbrennungswärme einer grössern Reihe von Verbindungen mit einer Genauigkeit von mehr als etwa 1 ‰ entgegenstehen.

Die Mittel, sich vor einer Verunreinigung des Präparates zu schützen, sind den Chemikern bekannt; die grösste Sicherheit wird die Verwendung von zwei verschiedenen Präparaten verschiedener Herkunft gewähren. Gegen die Unsicherheit bezüglich einer etwaigen Unvollständigkeit der Verbrennung glaube ich, die exakte Beobachtung des Temperaturanstiegs — eventuell mit dem Platinthermometer — und die Ausführung einer längern Reihe von Versuchen unter systematischer Veränderung der Versuchsbedingungen empfehlen zu können. Dagegen kann ich gegen Irrtümer bezüglich der Modifikation des Untersuchungsmaterials ein Hilfsmittel, das dem Chemiker gewöhnlich zur Verfügung stände, nicht angeben. Hier wird die Kontrolle durch optische Messungen oder ähnliche Methoden ausgeführt werden müssen. Interessant ist es aber, dass jene Einflüsse hier in den Messbereich unserer Methode hineinragen.

Bevor ich nunmehr zur Besprechung der unten in der Tabelle zusammengestellten Versuche übergehe, bemerke ich dazu ganz allgemein, dass diese grösstenteils schon vor längerer Zeit ausgeführt sind, und zwar zeitlich schon vor den Bestimmungen von Benzoesäure und Rohrzucker, die in der oben mehrfach erwähnten Arbeit als Grundlage für

[1]) Vgl. Th. W. Richards, loc. cit. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 280ff. (1910).

die „Normalwerte“ dienten. Die hier mitgeteilten Versuche eigneten sich für jenen Zweck aus verschiedenen Gründen nicht und blieben deshalb neben einer grossen Reihe weiterer Versuche bis heute unveröffentlicht. Einerseits waren im Laufe der Arbeiten zwischen den einzelnen Versuchsreihen noch Änderungen in der Arbeitsmethode oder am Apparat, bzw. Wasserwert vorgenommen worden; anderseits stellten sich erst allmählich gewisse Fehlerquellen heraus, die teils noch nachträglich für die ältern Versuche kontrolliert werden mussten, teils auch ganze Versuchsreihen als wertlos erkennen liessen. Die hier wiedergegebenen Werte sind nun diejenigen, die bei den Nachprüfungen und nach meinen jetzigen Erfahrungen sich als hinreichend zuverlässig bewährt haben. Bei einigen Bestimmungen muss ich aber gleich hier bemerken, dass sie die bei den „Normalwerten“ erreichte Genauigkeit vielleicht nicht ganz für sich in Anspruch nehmen dürfen, wie z. B. die von Glycylglycincarbonsäure, einem Körper, der sich durch besonders niedrige Verbrennungswärme und gleichzeitig äusserst unzuverlässige Brennbarkeit auszeichnet. Hier sind denn auch die relativen Abweichungen verhältnismässig stark (vgl. Tabelle Nr. 17).

Die Berechnung der Versuche, besonders auch die des Wasserwertes und der übrigen Konstanten, ist nach denselben Gesichtspunkten durchgeführt, die in der mehrfach zitierten Veröffentlichung ausführlich angegeben sind. Auch an der Arbeitsmethode und am Apparat ist nichts geändert, wenn das nicht ausdrücklich unten bemerkt ist. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der einzelnen Verbindungen wurde im Pyknometer ausgeführt. Sämtliche Präparate sind sorgfältig gereinigt, analysiert und getrocknet.

Zu den in der Tabelle unten zusammengestellten Beobachtungsdaten und Resultaten schicke ich zur Erläuterung und Ergänzung noch folgendes voraus:

1. Benzoesäure. Spez.-Gew. 1·34.

Der Wasserwert berechnet sich auf 17·089 *J*, der Sauerstoffdruck betrug 45 Atm. korr. Die Verwendung des in der mehrfach zitierten Abhandlung erwähnten Quirlrührers verursachte hier die verhältnismässig grossen relativen Abweichungen. Der Mittelwert 26·466 *J* stimmt aber genügend mit dem dort angegebenen 26·478 *J* überein.

2. Phenylessigsäure. Spez.-Gew. 1·23.

Wasserwert für Versuch 1—3: 17·086 *J*, für Versuch 4 und 5: 17·110 *J*.

Sauerstoffdruck für 1—3: 32 Atm. korr., für 4 und 5: 45 Atm. korr. Versuch 1—3 sind ebenfalls unter Verwendung des Quirlrührers ausgeführt.

3. Rohrzucker. Spez.-Gew. 1·58.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Diese Versuche waren mit einem andern Präparat ausgeführt als dem zu den Normalbestimmungen loc. cit. benutzten. Der dort gefundene Wert 16·545 *J* fällt praktisch mit dem hier angegebenen 16·548 *J* zusammen.

4. α-Methylglucosid. Spez.-Gew. 1·47.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck; 45 Atm. korr.

5. Naphtalin. Spez.-Gew. 1·145.

Wasserwert: 17·109 *J*, ausser bei Versuch 5, wo er sich auf 17·106 *J* und bei Versuch 8, wo er sich auf 17·111 *J* berechnet. Sauerstoffdruck: bei Versuch 5: 32 Atm. korr., sonst durchweg 45 Atm. korr.

Wie schon oben erwähnt, habe ich bei den Bestimmungen dieser Substanz, die durch hohe Verbrennungswärme und leichte Brennbarkeit ausgezeichnet ist, ungewöhnliche Abweichungen beobachtet, die ich auf physikalische Zustandsänderungen zurückführen möchte, falls es nicht gelingen sollte, sie als auf Unvollständigkeit der Verbrennung beruhend einwandsfrei zu erklären. Der Nachweis der Ursachen der Abweichungen ist mir leider bisher nicht gelungen, obgleich ich mit Rücksicht auf den schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlichen Dampfdruck die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit variierte: denn trotzdem gelang es manchmal nicht, für ein und dasselbe Präparat zu verschiedenen Zeiten den gleichen Wert zu erhalten. Dass die Abweichungen auf unvollständiger Verbrennung beruhen sollten, ist mir deshalb nicht wahrscheinlich, weil die einzelnen Serien von je mehr als zehn Bestimmungen eine aussergewöhnlich gute innere Übereinstimmung zeigten. Ich glaubte daher, die Annahme machen zu dürfen, dass der Zustand, in dem man das Material zur Untersuchung verwendet, das heisst ob es pulverisiert, in Stücken, gut ausgebildeten oder korrodierten Kristallen, frisch geschmolzen oder zu Pastillen gepresst verbrannt wird, einen Einfluss auf die Verbrennungswärme hat. Da nun eine grössere Anzahl von Verbindungen unter Benutzung von Naphtalin als Hilfsbrennmaterial bestimmt worden war, versuchte ich, den Brennwert desjenigen Materials zu bestimmen, von dem ich dort die Proben genommen hatte: tatsächlich hatte ich auch Erfolg insofern, als es mir gelang, zu verschiedenen Zeiten immer wieder den-

selben Wert zu erhalten[1]). Natürlich konnten aber von den alten Bestimmungen nur diejenigen Verwendung für die vorliegende Veröffentlichung finden, bei denen die Art der Naphtalinprobe bekannt war. Diese letztern Bestimmungen hier mit anzugeben, hielt ich mich für berechtigt, nachdem sie zum Teil durch Wiederholung ohne den Naphtalinzusatz kontrolliert waren. Für die nicht wiederholten Versuche bleibt allerdings eine gewisse Unsicherheit bestehen, die wegen Mangels an Material leider nicht mehr zu beseitigen war.

Jedenfalls möchte ich aber, im Gegensatz zu W. A. Roth[2]), Naphtalin nicht als Eichungssubstanz empfehlen; denn wenn es auch unter gewissen Kautelen bei der Vorbehandlung des Versuchsmaterials leicht möglich sein würde, letzteres in einer Form von konstantem Verbrennungswert zu erhalten, so wäre doch immer noch die nach meiner Erfahrung nicht geringe Schwierigkeit zu überwinden, dass das Naphtalin zu unvollständigen Verbrennungen neigt.

6. Furoin. Spez. Gew. 1·39.

Wasserwert bei Versuch 1: 17·082 *J*; bei 2 bis 4: 17·085 *J*. Sauerstoffdruck bei 1: 21 Atm. korr., bei 2 bis 4: 32 Atm. korr. Alle vier Versuche sind unter Benutzung des Quirlrührers ausgeführt worden.

7. Glykokoll. Spez. Gew. 1·60.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Die Versuche 1 bis 4 sind mit Naphtalin als Hilfsbrennsubstanz ausgeführt, 5 und 6 ohne solches; dafür wurde hier eine Eisendrahtspirale von doppeltem Gewicht verwendet.

8. *d-l*-Alanin. Spez. Gew. 1·37.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Auch hier sind Versuch 1 und 2 mit Naphtalin, 3 und 4 mit Eisendrahtspirale von doppeltem Gewicht durchgeführt.

9. *d*-Alanin. Spez. Gew. 1·38.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Eine Wiederholung der Versuche ohne Naphtalin konnte wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden.

10. *d-l*-Valin. Spez. Gew. 1·34.

Wie 9.

[1]) Vgl. die in der Tabelle angeführten Versuche.

[2]) Lieb. Ann. **373**, 258 ff.

11. Glycinanhydrid ($C_4H_6N_2O_2$). Spez. Gew. 1·62.

Wie 9.

12. *d*-Alaninanhydrid ($C_6H_{10}N_2O_2$). Spez. Gew. 1·36.

Wie 9.

13. *d-l*-Leucylglycin ($C_8H_{16}N_2O_3$). Spez. Gew. 1·32.

Wie 9.

14. Formyl-*d-l*-leucin ($C_7H_{13}NO_3$). Spez. Gew. 1·17.

Wie 9.

15. Diglycylglycin ($C_6H_{11}N_3O_4$). Spez. Gew. 1·57.

Wie 9.

16. Triglycylglycin ($C_8H_{14}N_4O_5$). Spez. Gew. 1·47.

Wie 9.

17. Glycylglycincarbonsäure ($C_5H_8N_2O_5$). Spez. Gew. 1.58.

Wie 9.

18. 4-Methyluracil ($C_5H_6N_2O_2$). Spez. Gew. 1·52.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Doppeltes Gewicht Eisendraht.

19. Isoserin ($C_3H_7NO_3$). Spez. Gew. 1·40.

Wasserwert: 17·110 *J*; Sauerstoffdruck: 45 Atm. korr. Doppeltes Gewicht Eisendraht.

Tabelle.

Nr.	$\frac{u_1 + u_2}{2}$ Grad	*U* Grad	Korrektion für den Wärmeaustausch Grad	Joule Brutto	Korrektionen für: Eisendraht: 0 0473 + Salpeters.: *x* / Joule: ?	Korrektionen für: Naphtalin in Joule	Angewandte Substanz g (absolut)	Verbrennungswärme pro Gramm in Joule	Abweichungen in 1/10 ‰
				1. Benzoesäure.					
1	18·285	0·9695$_4$	0·00386	16·634$_4$	0·0996	—	0·6243$_5$	26·483	+ 6
2	18·300	1·0749$_5$	0·00331	18·426$_4$	0·1041	—	0·6927$_6$	26·448	— 7
3	18·036	1·1089$_4$	0·00563	19·046$_9$	0·1051	—	0·7152$_0$	26·485	+ 7
4	17·921	1.1473$_7$	0·00633	19·715$_6$	0·1063	—	0·7408$_7$	26·468	+ 1
5	17·284	1·1098$_0$	0·00804	19·102$_8$	0·1123	—	0·7179$_3$	26·452	— 5
6	17·452	1·1246$_7$	0·00734	19·344$_9$	0·1100	—	0·7267$_6$	26·467	0
7	17·553	1·0984$_8$	0·00738	18·898$_0$	0·1073	—	0·7102$_4$	26·457	— 3
							Mittel:	26·466	
				2. Phenylessigsäure.					
1	16·506	1·1514$_9$	0·00255	19·717$_9$	0·1013	—	0·6856$_3$	28·611	— 2
2	17·169	1·1843$_5$	0·00890	20·387$_9$	0·1039	—	0·7084$_0$	28·634	+ 6
3	15·932	1·4362$_9$	0·00406	24·609$_8$	0·1148	—	0·8561$_9$	22·609	— 3
							Mittel:	28·618	

Nr.	$\frac{u_1 + u_2}{2}$ Grad	U Grad	Korrektion für den Wärmeaustausch Grad	Joule Brutto	Korrektionen für Eisendraht: 0·0473 + Salpeters.: x / Joule: ?	Korrektionen für Naphtalin in Joule	Angewandte Substanz g (absolut)	Verbrennungswärme pro Gramm in Joule	Abweichungen in $^1/_{10}$ ‰
4	18·679	1.1125$_{1}$	0·00458	19·1134$_{5}$	0·0883	—	0·6646$_{1}$	28·626	0
5	19·153	1·3067$_{1}$	0·00674	22·473$_{1}$	0·0988	—	0·7815$_{2}$	28·629	0
							Mittel:	28·6275	
				3. Rohrzucker.					
1	17·083	0·9255$_{8}$	0·00453	15·914$_{2}$	0·0793	—	0·9570$_{1}$	16·546	−1
2	17·327	0·9572$_{0}$	0·00494	16·462$_{2}$	0·0813	—	0·9901$_{7}$	16·544	−2
3	17·172	0·9658$_{1}$	0·00526	16·615$_{0}$	0·0818	—	0·9992$_{0}$	16·546	−1
4	16·145	0.9727$_{9}$	0·00022	16·648$_{2}$	0·0668	—	1·0014$_{5}$	16·557	+5
							Mittel:	16·548	
				4. α-Methylglucosid.					
1	18·153	0·9408$_{1}$	0·00489	16·180$_{9}$	0·0715	—	0·8864$_{0}$	18·174	−1
2	18·415	1·0982$_{5}$	0·00579	18·890$_{1}$	0·0780	—	1·0350$_{1}$	18·176	+1
3	18·723	1·0749$_{7}$	0·00677	18·508$_{6}$	0·0746	—	1·0143$_{2}$	18·174	−1
							Mittel:	18·175	
				5. Naphtalin.					
1	16·874	1·2268$_{2}$	0·00715	21·112$_{0}$	0·0998	—	0·5211$_{9}$	40·316	0
2	16·333	0·8801$_{5}$	0·00381	15·123$_{7}$	0·0817	—	0·3731$_{5}$	40.311	−1
3	16·395	0·8106$_{0}$	0·00313	13·922$_{1}$	0·0818	—	0·3432$_{4}$	40·323	+2
4	16·684	0·9379$_{4}$	0·00468	16·127$_{3}$	0·0838	—	0·3979$_{9}$	40·311	−1
6	19·395	1·3582$_{7}$	0·00721	23·357$_{9}$*	0·0943	—	0·5770$_{6}$	40·314	0
6	19·442	1·3402$_{1}$	0·00586	23·029$_{9}$	0·0823	—	0·5692$_{1}$	40·315	0
7	16·434	1·4208$_{2}$	0·00753	24·437$_{6}$	0·0912	—	0·6039$_{2}$	40·314	0
8	15·860	1·8208$_{3}$	0·01231	31·363$_{2}$*	0·0962	—	0·7757$_{2}$	40·309	−1
							Mittel:	40·314	
				6. Furoin.					
1	16·655	1·1043$_{2}$	0·00306	18·916$_{3}$	0·0918	—	0·7861$_{1}$	23·946	+2
2	17·096	1·1749$_{8}$	0·00461	20·153$_{3}$	0·1099	—	0·8372$_{5}$	23·940	0
3	16·566	1·1289$_{0}$	0·00606	19·390$_{8}$	0·1096	—	0·8051$_{1}$	23·949	+3
4	16·689	1·1674$_{0}$	0·00602	20·047$_{9}$	0·1115	—	0·8332$_{0}$	23·928	−6
							Mittel:	23·941	
				7. Glykokoll.					
1	19·296	0·7617$_{6}$	0·00418	13·105$_{2}$	0·0888	3·9451	0·6962$_{4}$	13·029	−5
2	18·813	0·8358$_{6}$	−0·00086	14·286$_{9}$	0·0918	4·9576	0·7084$_{9}$	13·038	+2
3	19·203	0·8517$_{2}$	+0·00352	14·633$_{2}$	0·0928	5·6705	0·6804$_{7}$	13·035	−0
4	19·267	0·8739$_{9}$	0·00283	15·002$_{4}$	0·0968	4·9173	0·7661$_{6}$	13·037	+2
							Mittel:	13·035	
5	18·703	0·8344$_{9}$	−0·00387	14·211$_{9}$	0·1281*	—	1·0806$_{5}$	13·033	−2
6	20·304	0·6607$_{2}$	+0·00178	11·335$_{4}$	0·1230*	—	0·8599$_{5}$	13·038	+2
							Mittel:	13·036	
				8. *d-l*-Alanin.					
1	18·893	0·9681$_{5}$	−0·00012	16·563$_{0}$	0·1043	4·3157	0·6664$_{1}$	18·222	+2
2	16·109	0·7773$_{4}$	+0·00458	13·378$_{7}$	0·0941	0·6468	0·6938$_{2}$	18·215	−2
3	15·859	0·6637$_{2}$	0·00413	11·426$_{9}$	0·1330*	—	0·6201$_{6}$	18·211	−4
4	15·805	0·9380$_{4}$	0·00411	16·120$_{2}$	0·1414*	—	0·8767$_{5}$	18·225	+4
							Mittel:	18·218	

* = zwei Längen Eisendraht.

Nr.	$\frac{u_1 + u_2}{2}$ Grad	U Grad	Korrektion für den Wärmeaustausch Grad	Joule Brutto	Korrektionen für: Eisendraht: 0·0473 + Salpeters.: x Joule: ?	Korrektionen für: Naphtalin in Joule	Angewandte Substanz g (absolut)	Verbrennungswärme pro Gramm in Joule	Abweichungen in $^1/_{10}$ ‰
				9. *d*-Alanin.					
1	19·389	1·2219$_6$	0·00668	21·022$_0$	0·1063	5·1040	0·8683$_6$	18·209	− 4
2	19·315	1·0879$_8$	0·00451	18·692$_5$	0·0978	5·2116	0·7346$_8$	18·216	0
3	19·009	1·1160$_0$	0·00663	19·208$_2$	0·1038	4·6322	0·7940$_5$	18·226	+ 5
							Mittel:	18·217	
				10. *d*-*l*-Valin.					
1	18·676	1.3532$_8$	0·00809	23·292$_2$	0·1148	4·1866	0·7576$_4$	25·066	+ 8
2	18·844	1·2469$_9$	0·00753	21·464$_8$	0·1103	3·8033	0·7007$_7$	25·046	0
3	18·812	1·3829$_6$	0 00824	23·803$_4$	0·1118	4·7229	0·7575$_4$	25·040	− 2
4	15·631	1·3059$_8$	0·00709	22·466$_6$	0·1080	4·3855	0·7176$_4$	25·045	0
5	15·927	1·0915$_9$	0·00675	18·792$_6$	0 1004	0·4306	0·7296$_1$	25·029	− 6
							Mittel:	25·045	
				11. Glycinanhydrid.					
1	19·395	0·9869$_8$	0·00395	16·954$_8$	0·1168	4·4286	0·7113$_4$	17·445	+ 2
2	19·522	1·0136$_5$	0·00354	17·404$_1$	0·1183	4·9487	0·7076$_1$	17·435	− 3
3	19·488	0·9957$_4$	0·00255	17·080$_7$	0·1158	4·3749	0·7221$_9$	17·433	− 4
4	17·293	0·9984$_8$	0·00542	17·176$_7$	0·0912	5·3447	0·6727$_6$	17·452	+ 6
							Mittel:	17·441	
				12. *d*-Alaninanhydrid.					
1	19·107	1·2468$_1$	0·00677	21·448$_8$	0·1283	4·4927	0·7265$_0$	23·163	0
2	19·136	1·1384$_2$	0 00538	19·570$_4$	0·1183	3·7298	0·6789$_6$	23·156	− 3
3	19·259	1·3472$_7$	0·00653	23·163$_5$	0·1283	5·8713	0·7409$_3$	23·165	+ 1
4	16·148	1·1541$_1$	0·00463	19·826$_0$	0·1100	4·9568	0·6370$_3$	23·169	+ 3
							Mittel:	23·163	
				13. *d*-*l*-Leucylglycin.					
1	19·117	1·2959$_0$	0·00734	22·298$_4$	0·1203	4·1221	0·7412$_5$	24·359	− 3
2	19·099	1·2927$_6$	0·00804	22·256$_7$	0·1178	4·5947	0·7202$_6$	24·358	− 4
3	19·054	1·3145$_7$	0·00836	22·635$_3$	0·1208	4·6096	0·7344$_1$	24·380	+ 5
4	18·481	1·5240$_2$	0·00860	26·223$_1$	0·1146	5·7096	0·8370$_1$	24·371	+ 2
							Mittel:	24·367	
				14. Formyl-*d*-*l*-leucin.					
1	18·599	1·3847$_2$	0·00640	23·802$_1$	0·0993	5·0773	0·7718$_0$	24·133	0
2	19·000	1·3512$_8$	0·00729	23·245$_1$	0·0993	5·3838	0·7358$_1$	24·139	+ 2
3	18·712	1·3213$_2$	0·00333	22·664$_8$	0·1008	4·2911	0·7574$_3$	24·125	− 4
4	18·983	1·3804$_7$	0·00846	23·764$_6$	0·1030	5·0362	0·7716$_0$	24·139	+ 2
							Mittel:	24·134	
				15. Diglycylglycin.					
1	18·293	0·9123$_7$	0·00285	15·659$_4$	0·1038	3·6685	0·7555$_3$	15·733	+ 1
2	18·792	0·8543$_3$	0·00323	14·6728$_5$	0·0918	4·8362	0·6190$_4$	15·742	+ 6
3	18·203	0·8927$_2$	−0·00196	15·240$_9$	0·0963	4·6552	0·6669$_7$	15·727	− 3
4	17·985	1·0628$_2$	+0·00602	18·287$_9$	0·1038	5·6653	0·7960$_1$	15·727	− 3
							Mittel:	15·732	

Nr.	$\frac{u_1 + u_2}{2}$ Grad	U Grad	Korrektion für den Wärmeaustausch Grad	Joule Brutto	Korrektionen für Eisendraht: 0·0473 + Salpeters.: x Joule: ?	Korrektionen für Naphtalin in Joule	Angewandte Substanzmenge g (absolut)	Verbrennungswärme pro Gramm in Joule	Abweichung in $^1/_{10}$ ‰
				16. Triglycylglycin.					
1	18·741	0·8910$_4$	0·00289	15·295$_1$	0·0938	3·8770	0·7030$_4$	16·108	−7
2	18·202	0·9241$_1$	0·00372	15·875$_2$	0·0983	3·8048	0·7422$_9$	16·129	+6
3	19·475	0·9536$_1$	0·00351	16·376$_3$	0·0978	5·4806	0·6697$_4$	16·123	+2
4	18·668	1·0223$_5$	0·00696	17·611$_5$	0·1080	4·8515	0·7850$_0$	16·117	−1
							Mittel:	16·119	
				17. Glycylglycincarbonsäure.					
1	19·923	0·7084$_9$	0·00134	12·145$_2$	0·0858	4·0274	0·7153$_5$	11·228	−5
2	20·426	0·7551$_5$	0·00259	12·964$_9$	0·0893	4·3879	0·7558$_3$	11·230	−4
3	20·516	0·7706$_8$	0·00207	13·221$_8$	0·0888	5·2358	0·7021$_9$	11·247	+11
4	18·119	0·7566$_8$	0·00369	13·009$_9$	0·0850	4·4298	0·7563$_3$	11·232	−2
							Mittel:	11·234	
				18. 4. Methyluracil.					
1	16·115	1·0094$_4$	0·00372	17·335$_2$	0·1679*	—	0·9184$_2$	18·697	+5
2	14·935	0·8511$_6$	0·00000	14·563$_4$	0·1554*	—	0·7712$_7$	18·681	−4
3	16·794	0·8765$_3$	0·00257	15·041$_4$	0·1594*	—	0·7962$_3$	18·691	+2
4	16·472	0·8615$_8$	0·00327	14·797$_6$	0·1553*	—	0·7838$_2$	18·681	−4
							Mittel:	18·688	
				19. Isoserin.					
1	18·746	0·7990$_4$	0·00140	13·695$_5$	0·1281*	—	0·9899$_0$	13·706	−2
2	18·697	0·5567$_4$	0·00099	9·542$_9$	0·1228*	—	0·6870$_0$	13·711	+2
3	17·954	0·6986$_6$	0·00137	11·977$_5$	0·1247*	—	0·8646$_0$	13·709	0
							Mittel:	13·709	

* = zwei Längen Eisendraht.

Zusammenfassung.

1. „Kalorie“ und „Joule“ als Masseinheit für Verbrennungswärmen.
2. Verwertbarkeit des vorhandenen älteren Zahlenmaterials.
3. Die Fehlergrenzen der bisherigen Methoden.
4. Einige weitere Bestimmungen mit dem Platinthermometer.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer, möchte ich nicht verfehlen, an dieser Stelle für die vielfache Unterstützung und Anregung bei Ausführung der vorstehenden Arbeiten meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die ternären Systeme Alkali–Phosphorsäure–Wasser.

Von

J. D'Ans und O. Schreiner.

(Darmstadt, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 10.)

Wir haben die Systeme Alkaliphosphat—Wasser als ternäre Systeme angesehen und für diese die Löslichkeitsisothermen für 25° innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen bestimmt. Als Komponenten dieser Systeme können wir z. B. Wasser, Alkali und Phosphorsäure wählen. Die Alkaliphosphate sind ja in wässeriger Lösung mehr oder weniger stark hydrolytisch in freie Base und freie Säure gespalten. Die Isothermen finden dann ihre natürlichen Grenzen mit der gesättigten Lösung des betreffenden Alkalihydroxydes in reinem Wasser und mit der gesättigten Lösung irgend eines (sauren) Orthophosphates in reiner Phosphorsäure.

In dieser Arbeit wollen wir die untersuchten Isothermen 25° der Natrium-, Kalium- und Ammoniumorthophosphate und einige weitere, diese Unternehmungen ergänzende Bestimmungen mitteilen.

Diese Untersuchungen geben uns zunächst Kenntnis der Existenzgrenzen und Zusammensetzungen der verschiedenen, bei 25° stabilen Alkaliphosphate. Gerade in dieser Beziehung sind unsere Kenntnisse über die Orthophosphate merkwürdig spärlich und unbestimmt. Weiss man z. B. noch nicht mit Sicherheit, ob ein Dikaliumphosphat als stabile Verbindung existenzfähig ist oder nicht. Vom Standpunkte der Phasenregel aus betrachtet, ergaben unsere Bestimmungen drei Isothermen für diese ternären Systeme, die in mancher Hinsicht interessante Eigentümlichkeiten aufweisen und für die Gebiete der Monoalkaliphosphate eine Gestalt haben, die von den gewöhnlich angetroffenen Typen von Löslichkeitsisothermen binärer (oder ternärer) Verbindungen in ternären Systemen abweichen. Ein Vergleich mit den sonst ganz analogen Systemen Alkali—Schwefelsäure—Wasser[1]) lässt charakteristische Unterschiede beider leicht erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 356; **61**, 91; **63**, 225; **65**, 228.

Bevor wir zur Mitteilung unserer Versuchsergebnisse übergehen, sei jeweils das Wenige, was über die betreffenden Alkaliphosphate in bezug auf Zusammensetzung, Hydrate, deren Umwandlungspunkte und Löslichkeit schon bekannt ist, ganz kurz vorausgeschickt. Die Benennung der Verbindungen ist die übliche. Die Zahl der durch das Metall substituierten Wasserstoffionen der Phosphorsäure werden lateinisch bezeichnet und bilden den Anfang des Namens: $(NH_4)_3PO_4$ Triammoniumphosphat, NaH_2PO_4 Mononatriumphosphat usw.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei $25 \pm 0{\cdot}05^0$ ausgeführt. Ausgegangen wurde von Bodenkörperlösungen der verschiedenen Alkaliorthophosphate, die im Handel rein zu haben sind. Diesen Lösungen wurden dann steigende Mengen von Alkali, Phosphorsäure oder eines andern Phosphates desselben Alkalimetalles in kleinen gemessenen Mengen zugesetzt. So kam man leicht zu verschiedenen Punkten der Isothermen. Die Grenzpunkte ergeben sich aus den Knickpunkten der Kurven, manchmal auch schon aus dem Konstantbleiben der Zusammensetzung der Lösung trotz erneuten Hinzufügens des betreffenden Zusatzes. Einzelne Grenzpunkte wurden direkt durch besondere Versuche bestimmt.

Zu einzelnen Löslichkeitsbestimmungen wurde auch der zugehörige Bodenkörper analysiert. Von reichlich vorhandenem Bodenkörper wurde mittels eines Löffels eine Probe aus dem Rührgefässe entnommen und zwischen unglasierten Tonplatten in einer Kopierpresse scharf von der Mutterlauge ausgepresst. Die analytischen Bestimmungen ergaben stets Werte, die mit den berechneten sehr befriedigend übereinstimmten. Dies beweist die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung der Bodenkörper, und dass die Trennung von Salz und Mutterlauge mittels der angewandten, äusserst primitiven Methode, eine sehr zufriedenstellende war.

Die angewandten analytischen Bestimmungsmethoden waren folgende:

Die Phosphorsäure wurde als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen, Ammonium wurde in gemessene Säure destilliert und titrimetrisch bestimmt, das Kalium wurde als Perchlorat, das Natrium als Sulfat (nach Entfernung der Phosphorsäure mittels der Bleimethode) gewogen.

Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurden alle Lösungen direkt mit Alkali, resp. Säure titriert. Wie bekannt, lässt sich das erste Wasserstoffion der Phosphorsäure mit Methylorange, das zweite mit Phenolphtalein als Indikator scharf titrieren. Liegen entsprechend alkalische Lösungen vor, so titriert man umgekehrt, aber ganz analog mit Säure.

Die Titrationen sind bei K- und Na-Phosphaten genügend genau ausführbar. Bei NH_4-Phosphaten sind die Farbenumschläge weniger scharf, und kann Phenolphtalein nicht angewandt werden.

Natriumorthophosphate.

In den Handbüchern und in der Literatur fanden wir die folgenden Natriumorthophosphate verzeichnet:

Trinatriumphosphate. Na_3PO_4 kristallisiert aus wässeriger Lösung als $Na_3PO_4 . 12H_2O$. Oberhalb 70° hat dieses einen Umwandlungspunkt. Von Richards und Churchill[1]) wird er zu 73·3° angegeben. Hall[2]) erhielt bei etwa 77° aus einer mit $NaOH$ versetzten Natriumphosphatlösung $Na_3PO_4 . 7H_2O$.

Wir haben den Umwandlungspunkt des $Na_3PO_4 . 12H_2O$ thermometrisch bestimmt und fanden für ein reines, dreimal umkristallisiertes Salz einen Umwandlungspunkt bei 70·75 ± 0·1°. Da die hier stattfindende Umwandlung bei unsern Bestimmungen für 25° innerhalb der untersuchten Konzentrationsgrenzen nicht auftrat, so haben wir jene vorläufig nicht weiter verfolgt.

Löslichkeitsbestimmungen für $Na_3PO_4 . 12H_2O$ liegen nur zwei vor.

15·5° 19·6 Teile Salz auf 100 Teile H_2O[3])
15° 10·5 „ Na_3PO_4 „ „ „ „ [4])

Ein von Rammelsberg[5]) in Sodalaugen gefundenes $Na_3PO_4 . 10H_2O$ (das bei etwa 100° schmelzen soll) konnte von Hall[6]) später nicht wieder erhalten werden.

Innerhalb der von uns untersuchten Konzentrationsgrenzen bei 25° trat als Bodenkörper von Trinatriumphosphaten nur das $Na_3PO_4 . 12H_2O$ auf.

Dinatriumphosphate. Das $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ geht in gesättigter Lösung oberhalb 30° in $Na_2HPO_4 . 7H_2O$[7]) über. Dieser Umwandlungspunkt $Na_2HPO_4 . 12H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 . 7H_2O + 5H_2O$ wird von Person[8]) zu 36·4°, von Kopp[9]) und Tilden[10]) zu 35° angegeben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 314 (1899).
[2]) Journ. Chem. Soc. 51, 94; Jahresber. 1887, 559.
[3]) Graham, Pogg. Ann. **32**, 33 (1834).
[4]) Schiff, Lieb. Ann. **113**, 350 (1860).
[5]) Journ. f. prakt. Chemie **94**, 237—241 (1865).
[6]) Loc. cit.
[7]) Dufet, Zeitschr. f. Kristallog. **14**, 611 (1888); Jahresber. 1888, 522.
[8]) Ann. Chim. Phys. (3) **27**, 250 (1849); Jahresber. 1849, 32.
[9]) Lieb. Ann. **93**, 129 (1855); Jahresber. 1855, 45.
[10]) Journ. Chem. Soc. **45**, 268 (1884); Jahresber. 1884, 178.

Baur[1]) hat diesen Umwandlungspunkt elektrisch durch ein „Umwandlungselement" zu 36·6—36·8° bestimmt. Über niedere Hydrate ist nichts bekannt.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen von Mulder[2]) für das Dinatriumphosphat lässt sich nichts genaues weder über die Lage der Umwandlungspunkte, noch über die Zahl der Hydrate ableiten. Shiomi[3]) schliesst aus seinen Löslichkeitsbestimmungen auf drei Umwandlungspunkte, die bei 36·45, 48 und 92·5° liegen sollen. Welche Hydrate bei 48 und 92·5° entstehen, hat er nicht bestimmt.

Den Umwandlungspunkt des $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ haben wir aufs neue thermometrisch bestimmt. Die Temperatureinstellung ist sehr scharf. Die sorgfältig ausgeführten Bestimmungen ergaben **35·4 ± 0·05°** (korr.) (geeichtes Thermometer in 0·2° geteilt).

Das sich bildende niederere Hydrat hat die Zusammensetzung $Na_2HPO_4 . 7 H_2O$. Erwärmt man dieses, so gelangt man bei etwa 48·5° zu einem neuen Umwandlungspunkt. Genaue thermometrische Bestimmungen ergaben **48·35 ± 0·05°**, das niederere Hydrat, das hier entsteht, ist $Na_2HPO_4 . 2 H_2O$.

Bei 25° treten als Bodenkörper von den Dinatriumphosphaten nur $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ und $Na_2HPO_4 . 7 H_2O$ auf.

Die Löslichkeit der Dinatriumphosphate.

Die Löslichkeit der Dinatriumphosphate ist von 0—106·4° von Mulder[4]) bestimmt worden. Für 25° fanden wir einen Wert, der erheblich niedriger ist als der seinige, und so haben wir im Anschluss an unsere Bestimmungen der Umwandlungspunkte der Dinatriumphosphate auch einige Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

Unterdessen hat Shiomi[5]) einige Löslichkeitsbestimmungen veröffentlicht. Zum Vergleiche sind alle Bestimmungen in der folgenden Tabelle vereinigt.

Unser Wert für 25° 12·47 g (Mulder 15·4 g) Na_2HPO_4 auf 100 g H_2O ist das Mittel von sechs Bestimmungen, die unabhängig voneinander und mit verschiedenen Salzproben ausgeführt wurden. Die er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 180 (1895).

[2]) Gmelin-Kraut, Handb. II[2], 177; Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen S. 558.

[3]) Chem. Zentralbl. 1909 II, 106; Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**, 406—413.

[4]) Loc. cit.

[5]) Loc. cit.

haltenen Werte sind 12·48, 12·46, 12·47, 12·47, 12·47, 12·48. Die Übereinstimmung ist so gut, dass unser Wert für 25° als richtig anzunehmen ist.

Die Proben zur Bestimmung der Löslichkeiten bei den zwei Umwandlungspunkten wurde bei den Umwandlungspunktbestimmungen selbst entnommen.

Mulder		*Shiomi*		*D'Aus u. Schreiner*				
Temp.	g [1])	Temp.	g	Temp.	g	Temp.	g	
						— 0·9°	1·9	*Guthrie*
0°	2·5	0·65°	1·74	0°	2·51	0°	2·5	*Tilden*
5	2·8							
10	3·9	10·36	3·58					
14·5	5·5					13	3·4	*Ferrein*
15	5·8					15	5·9	*Neese*
						16	7·14	*Müller*
16	6·3					17	4·4	*Schiff*
20	9·3	20·24	7·89			20	6·8	*Neese*
25	15·4			25	12·47	25	12·5	„
30	24·1	30·21	20·81					
35	39·3			35·40	46·11			
40	63·9	40·29	54·88	40·3	54·80	40	9·3	*Tilden*
45	74·8							
50	82·5	50·22	80·35	48·35	79·00			
52·7	84·5							
55	87·7							
59	90·9							
60	91·6	60·23	83·00	59·7	91·3			
65	93·8							
70	94·9			71	95·1			
75	95·8							
78·5	95·7							
80	96·6	80·39	94·78					
85	97·2							
90	97·8			91	98·15			
95	98·4							
99	98·8	99·77	102·15					
105	82·5							
105·6	80·7							
106·4	79·2							

Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 268 (1884); Jahresber. 1884, 178. — Ferrein, Pharm. Viertelj. **7**, 244; Jahresber. 1858, 117. — Neese, Russ. Zeitschr. f. Pharm. **1**, 101 (1863); Jahresber. 1863, 180. — Schiff, Lieb. Ann. **109**, 362 (1859). — Guthrie, Phil. Mag. [5] **2**, 212 (1876); Phys.-chem. Tabellen S. 558. — A. Müller, Journ. f. prakt. Chemie **80**, 202 (1860); **95**, 52 (1865).

[1]) g Na_2HPO_4 in 100 g H_2O.

Diese Zahlen sind in Fig. 1 zu einem Diagramm vereinigt. Wie aus der Tabelle und deutlicher aus dem Diagramm hervorgeht, stimmen nur wenige von den Werten von Mulder für 0—50° mit den unserigen überein, sie sind fast alle zu hoch. Auch zwischen 50—55° scheinen Mulders Bestimmungen zu hohe Werte ergeben zu haben. Von 50° ab stimmen sie aber mit den unserigen sehr gut überein. Die Zahlen von Shiomi sind teilweise mit unsern recht gut übereinstimmend, nur die Werte 0·65, 60, 80 und 99·77° lassen sich weder mit den Ergebnissen von Mulder, noch mit den unserigen in Einklang bringen.

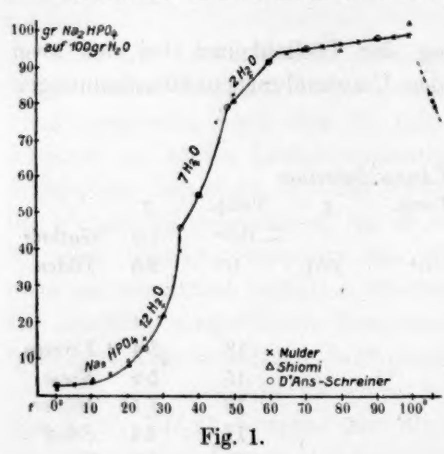


Fig. 1.

Von den anderweitigen Bestimmungen stimmt der von Neese für 25° mit unserm Wert überein.

Von Mononatriumphosphaten sind bekannt:

$NaH_2PO_4 . 2H_2O$ nach Joly und Dufet[1]) schmilzt es bei etwa 60° und geht in

$NaH_2PO_4 . H_2O$ über, das schon früher bekannt war.

Für erstere Verbindung haben Joly und Dufet Löslichkeiten

bei 0° 59·9 Teile NaH_2PO_4 auf 100 Teile H_2O

„ 18° 84·6 „ „ „ 100 „ „

bestimmt.

Von weitern Natriumorthophosphaten sind beschrieben:

$Na_3H_3(PO_4)_2 . 7·5 HO_2$ [2]) und

$Na_3H_3(PO_4)_2 . 1·5 H_2O$ [2]), die sich in einer für Lackmus genau neutralen und sehr stark konzentrierten Lösung bilden,

$NaH_2PO_4 . H_3PO_4$ [3]), das sich aus NaH_2PO_4 und seiner H_3PO_4 bildet. Schmelzpunkt 126·5° (Parravano und Mieli). Dessen Löslichkeit in reiner H_3PO_4, sowie die Löslichkeit von NaH_2PO_4 in Lösungen die $Na : PO_4 = 1 : 2$ enthielten, ist für verschiedene Temperaturen von Parravano und Mieli bestimmt worden.

[1]) Compt. rend. **102**, 1391 (1886). Zeitschr. f. Krist. **14**, 273, 612 (1888).

[2]) Filhol und Senderens, Compt. rend. **94**, 649—650 (1882); **134**, 713 (1902). Joulie, ebenda **134**, 604—606 (1902).

[3]) Giran, Compt. rend. **134**, 711—713 (1902). Staudenmaier, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 395 (1894). Parravano und Mieli, Gazz. chim. ital. **38**, 536 (1908).

Das Gebiet des sauren Mononatriumphosphates haben wir bei unsern Bestimmungen nicht erreicht, es ist erst in fast reiner H_3PO_4 beständig.

Ein Phosphat der Zusammensetzung $Na_3H_3(PO_4)_2$ haben wir nicht angetroffen. Angaben von Filhol und Senderens sprechen dafür, dass diese Verbindungen metastabil sind.

Bei der Aufnahme unserer Isotherme 25° fanden wir als Bodenkörper in dem von uns untersuchten Konzentrationsintervall:

$$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \quad Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O \quad NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$$
$$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O.$$

Die Ergebnisse unserer Löslichkeitsbestimmungen sind tabellarisch wiedergegeben. Ausführlichere Angaben, wie die einzelnen Versuchsreihen ausgeführt wurden, würde zu weit führen, und sei hier ein- für allemal wegen Details auf die Dissertation[1]) des einen von uns verwiesen. Das Wichtigste und Wissenswerte über die Versuche haben wir in kurzen Anmerkungen mitgeteilt.

	Bodenkörper	In 1000 g Lösung Mole Na	PO_4	
	$NaOH \cdot H_2O$ [2])	13·32	—	
1	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	4·28	0·040	
2	„	3·24	0·183	
3	„	2·24	0·752	
4	„	2·73	1·08	Bodenkörper analysiert
5	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	3·48	1·33	Direkte Bestimmung
6	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	2·62	1·09	
7	„	1·56	0·78	
8	„	2·38	1·60	
9	„	3·18	2·24	
10	„	4·65	3·55	
11	„	5·63	3·87	
12	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	6·31	4·63	Bodenkörper analysiert
13	„	6·76	4·88	
14		7·31	5·55	Metastabile Lösung
15	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	6·76	4·88	Direkte Bestimmung
16	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	6·19	4·68	Bodenkörper analysiert
17	„	6·01	4·67	
18	„	5·12	4·36	
19	„	4·81	4·22	
20	„	4·36	4·08	
21	„	4·06	4·03	
22	„	4·19	4·38	
23	„	4·32	4·96	
24	„	4·65	5·89	
25	„	4·88	6·40	Bodenkörper analysiert

[1]) O. Schreiner, Dissertation Darmstadt 1909.

[2]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen S. 560.

Die hier mitgeteilten Zahlen sind im Diagramm Fig. 2 vereinigt. Bis auf die Natur des Bodenkörpers im metastabilen Punkt 14 und auf die genaue Bestimmung des Grenzpunktes $Na_2HPO_4.12\,H_2O—Na_2HPO_4.7\,H_2O$ sind alle erforderlichen Daten zu einer genauen Kenntnis der Isotherme 25° für das System $NaOH—H_3PO_4—H_2O$ gesammelt.

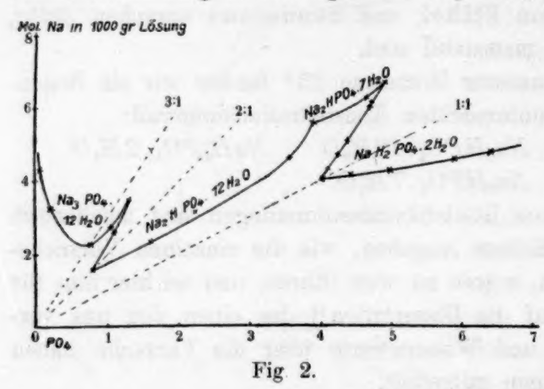


Fig. 2.

Aus den Bestimmungen von **Parravano** und **Mieli** lässt sich für 25° noch die Löslichkeit des Mononatriumphosphates für $Na:PO_4 = 1:2$ interpolieren zu etwa 80 g $NaH_2PO_4 + H_3PO_4$ in 100 g Lösung. Unsere Bestimmungen lassen sich vorläufig noch nicht mit diesem Punkte verknüpfen, da unsere letzte Bestimmung von diesem noch zu entfernt ist, und auch das vorherige Auftreten von $Na_2HPO_4 . H_2O$ als Bodenkörper zu erwarten ist.

Kaliumorthophosphate.

Vom **Trikaliumphosphat** sind Hydrate nicht bekannt.

Über ein **Dikaliumphosphat** ist sehr wenig bekannt[1]).

Das **Monokaliumphosphat** hat die einfache Formel KH_2PO_4. Dessen Löslichkeit wird von **Muthmann** und **Kuntze**[2]) für 7° mit 249·86 g pro Liter angegeben.

Ferner sind noch beschrieben:

$2\,K_2HPO_4 . KH_2PO_4 . H_2O$[1]) und

$3\,K_2HPO_4 . KH_2PO_4 . 2\,H_2O$[1])

und ein saures Phosphat

$KH_2PO_4 . H_3PO_4$[1])[3]) mit einem Umwandlungspunkt bei 127·5°, wobei es in KH_2PO_4 + Lösung zerfällt.

Unsere Isotherme hat nur drei Äste, denen die Bodenkörper K_3PO_4, K_2HPO_4 und KH_2PO_4 entsprachen. Besonders schwierig waren die Bestimmungen der Löslichkeiten des Trikalium- und Dikaliumphosphates auszuführen. Beide besitzen eine ausserordentlich hohe Löslichkeit, und

---

[1]) **Staudenmeyer**, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 383 (1894).

[2]) Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 370 (1894). Jahresber. 1894, 545.

[3]) **Parravano** und **Mieli**, Gazz. chim. ital. **38**, 535 (1908).

ihre Lösungen bei 25° haben die lästige Eigenschaft, dass sie sirupartig sind, was die Einstellung der Gleichgewichte und das Herausholen klarer Proben ausserordentlich erschwerte.

Die ausgeführten Bestimmungen sind die folgenden:

	Bodenkörper	1000 g Lösung Mole K	PO_4	
	$KOH.2H_2O$[1]	9·62	—	
1	K_3PO_4	9·14	3·13	
2	„	8·84	3·22	
3	„	8·42	3·44	Bodenkörper analysiert
4	„	7·52	3·78	
5	„	6·90	4·15	
6	„	6·88	4·12	
7	K_2HPO_4	6·80	4·08	Bodenkörper analysiert
8	„	6·80	4·05	
9	„	6·76	3·96	
10	„	6·50	3·81	Bodenkörper analysiert
11	„	6·16	3·61	
12	„	5·24	3·25	Bodenkörper analysiert
13	„	4·42	2·94	
14	KH_2PO_4	2·90	2·36	Bodenkörper analysiert
15	„	1·70	1·71	Bodenkörper analysiert
16	„	1·60	1·67	
17	„	1·48	1·46	
18	„	1·78	3·15	
19	„	2·18	4·65	
20	„	2·54	6·32	
21	„	2·66	6·76	
22	„	2·98	8·03	
23	„	3·32	8·80	Bodenkörper analysiert

Die Untersuchung der Löslichkeitsisotherme dieses Systems ist so weit durchgeführt, dass die Lage des Isotherme genügend festgelegt ist. Die den einzelnen Ästen der Isotherme zukommenden Bodenkörper sind durch Analysen identifiziert worden.

Wegen der besondern experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Untersuchung dieses Systems verknüpft sind, haben wir es vorläufig unterlassen, die Grenzpunkte durch direkte Versuche genauer festzulegen. Dies bringt leider eine gewisse Unvollständigkeit in diesen Untersuchungen mit sich.

Die für das K_2HPO_4 gefundene auffallende Lage seines Existenzgebietes bei 25° erklärt die widersprechenden Angaben älterer Autoren. Die alte Beobachtung, dass sich K_2HPO_4 nicht umkristallisieren lasse,

[1]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen S. 546.

es entsteht dabei K_3PO_4, ist richtig. K_2HPO_4 befindet sich bei 25° im Umwandlungsintervall.

Dass es überhaupt, ohne Kenntnis seines Existenzgebietes, sehr schwer direkt darzustellen ist, folgt aus seinem engbegrenzten Existenzgebiete, dass bei 25° nur Lösungen umfasst zwischen den Verhältnissen $K:PO_4 = 6{\cdot}9:4{\cdot}15$ bis etwa $K:PO_4 = 4{\cdot}8:3$ oder $\frac{K}{PO_4} = 1{\cdot}66$ bis 1·6

Die in ihrer Zusammensetzung zwischen Dikalium- und Monokaliumphosphat liegenden Verbindungen von Staudenmeyer haben wir bei unsern Bestimmungen nicht angetroffen. Da ihre Zusammen-

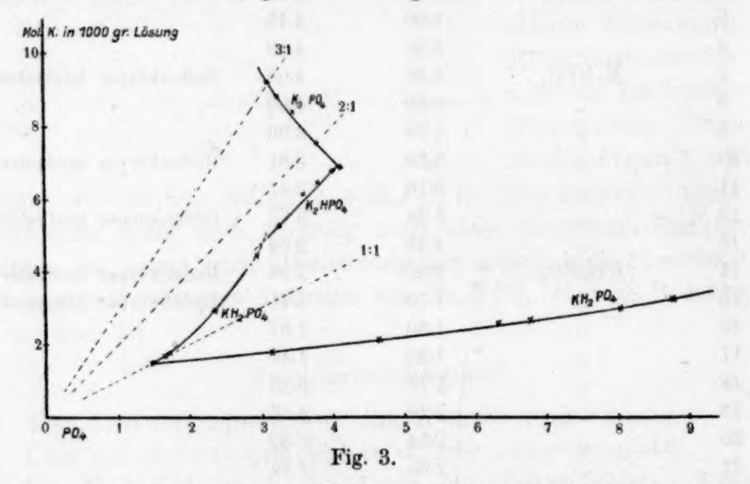


Fig. 3.

setzung nur wenig von der eines Dikalium-, bzw. Monokaliumphosphates abweichen, so seien hier die für die Bodenkörper der Versuche 7, 10, 12, 14 gefundenen Analysenergebnisse mitgeteilt:

7. 54·79 % PO_4, 44·26 % K, ber. für K_2HPO_4, 54·49 % PO_4, 44·91 % K,
10. 54·65 „ 44·80 „
12. 54·5 „ 44·5 „
14. 69·71 „ 23·51 „ ber. für KH_2PO_4, 69·77 % PO_4, 28·51 % K,

während:

$2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 . H_2O$ 56·35 % PO_4, 38·70 % K,
$3 . K_2HPO_4 . KH_2PO_4 . 2H_2O$ 54·67 % PO_4, 39·43 % K

enthalten.

Parravano und Mieli haben bei ihren Bestimmungen der Löslichkeit des sauren Phosphates $KH_2PO_4 . H_3PO_4$ auch Löslichkeiten des KH_2PO_4 bestimmt für Lösungen, in denen $K:PO_4 = 1:2$ ist. Für 25° lässt sich aus ihren Zahlen eine Löslichkeit von 54 g $KH_2PO_4 + H_3PO_4$

in 100 g Lösung graphisch interpolieren. Aus unsern Bestimmungen ergibt sich 1·9 K, 3·8 PO_4, was etwa 44·5 % $K_2HPO_4 + H_3PO_4$ entspricht.

Das Existenzgebiet des sauren Phosphates $KH_2PO_4 . H_3PO_4$ haben wir nicht erreicht. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist von Parravano und Mieli nur für Temperaturen oberhalb 38·5° bestimmt worden.

Ammoniumorthophosphate.

Bekannt sind: Triammoniumphosphat $(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$.

Diese Zusammensetzung ist von Berzelius, Kraut[1]) und Schottländer[2]) gefunden worden, die Angabe von F. Sestini[3]), dass es die Zusammensetzung $(NH_4)_3 . PO_5\, 5\, H_2O$ habe, dürfte falsch sein.

Das Diammoniumphosphat $(NH_4)_2PHO_4$ und das Monoammoniumphosphat, $(NH_4)H_2PO_4$, kristallisieren wasserfrei wie die entsprechenden Kaliumverbindungen.

Ein saures Phosphat, $(NH_4)H_2PO_4 . H_3PO_4$ wird von Parravano und Mieli[4]) beschrieben. Umwandlungspunkt 77 bis 78°. Es zerfällt zu $NH_4H_2PO_4$ + Lösung. Wie für die beiden andern sauren Phosphate haben die Verfasser auch für dieses die Löslichkeit in reiner H_3PO_4 und die Löslichkeit des $(NH_4)H_2PO_4$ in Lösungen mit $NH_4 : PO_4 = 1 : 2$ (von 50 bis 120°) verfolgt.

Unsere Löslichkeitsbestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

	Bodenkörper	In 1000 g Lösung Mole NH_4	PO_4	
	—	18·94[5])	—	Dampfdruck d. Lösg. = 1 Atm.
1	$(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O$	7·42	0·084	Bodenkörper analysiert.
2	„	5·02	0·20	
3	„	2·95	0·46	
4	„	3·04	1·02	
5	„	3·32	1·32	
6	„	4·78	2·32	
7	$(NH_4)_3PO_4 . 3H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	6·48	3·16	Direkte Bestimmung.
8	$(NH_4)_2HPO_4$	6·42	3·23	
9	„	6·46	3·74	
10	„	6·56	4·01	
11	„	6·78	4·34	
12	„	7·26	4·83	
13	„	7·16	4·82	

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 392 (1894); Chem. Zentralbl. 1855, 894.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 343, (1894).
[3]) Gazz. chim. ital. 9, 301 (1879).
[4]) Loc. cit.
[5]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, S. 603.

	Bodenkörper	In 1000 g Lösung Mole NH_4	PO_4	
14	$(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)H_2PO_4$	7·14	4·83	
15	„	7·18	4·83	
16	„	7·14	4·83	Direkte Bestimmung.
17	?	7·52	5·10	Metastabile Lösungen.
18	?	6·86	5.70	Metastabile Lösungen.
19	?	6·70	6·74	Metastabile Lösungen.
20	$(NH_4)H_2PO_4$	6·72	4·54	Bodenkörper analysiert.
21	„	5·62	3·88	
22	„	4·62	3·36	
23	„	2·72	2·59	Bodenkörper analysiert.
24	„	2·50	2·54	
25	„	2·58	4·29	
26	„	2·76	6·21	
27	„	3·06	7·70	
28	„	3·10	7·86	Bodenkörper analysiert.

Mit diesen Werten wurde das Diagramm Fig. 4 gezeichnet. Bis auf die Natur der Bodenkörper in den metastabilen Lösungen ist alles

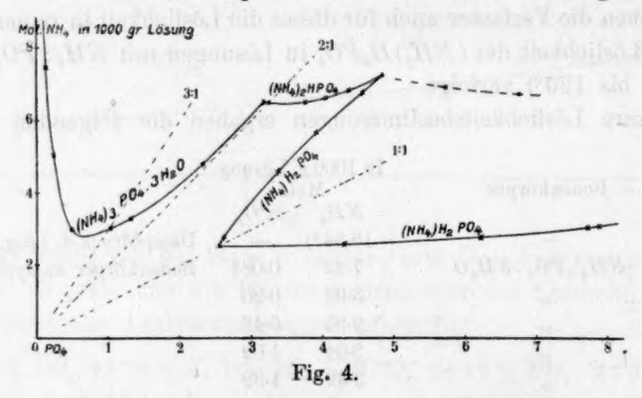


Fig. 4.

genügend untersucht. Das Gebiet des sauren Phosphates wurde nicht erreicht.

Die von Parravano und Mieli für verschiedene Temperaturen bestimmten Löslichkeiten des $(NH_4)H_2PO_4$ in Lösungen mit $NH_4 : PO_4 = 1:2$ stehen mit unsern für 25° (aus der Isotherme zu interpolierenden Wert von etwa 56% $[(NH_4)H_2PO_4 + H_3PO_4]$ in genügender Übereinstimmung, wovon man sich durch ein entsprechendes Diagramm leicht überzeugen kann.

An Hand der drei Diagramme, Fig. 2 bis 4, wollen wir das Gemeinsame und das Unterschiedliche im Verhalten der drei Alkaliphosphate und ihrer Löslichkeitsisothermen 25° ganz kurz besprechen.

Bei 25° wurden, innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalles, bei allen drei Alkalien nur die drei einfach zusammengesetzten Orthophosphate als beständige Bodenkörper angetroffen.

Die Natriumphosphate zeichnen sich, wie fast alle Natriumverbindungen, durch ihre besondere Fähigkeit der Bildung kristallwasserhaltiger Verbindungen aus. Die Kaliumorthophosphate sind wasserfrei. Bemerkenswert ist, dass das $(NH_4)_3PO_4$ mit $3H_2O$ kristallisiert.

Mit Ausnahme des Dikaliumphosphates lassen sich alle Alkaliorthophosphate aus rein wässeriger Lösung umkristallisieren. Sie befinden sich ausserhalb des Umwandlungsintervalles.

Abweichend von den andern beiden Trialkaliphosphaten zeigt die Löslichkeitskurve des Trikaliumphosphates in der von uns gewählten Darstellungsart kein Minimum.

Die Existenzgebiete des Dikalium- und Diammoniumphosphates sind verhältnismässig recht klein. Das Dinatriumphosphat tritt im Diagramm bei 25° mit $12H_2O$ und $7H_2O$ auf und hat auch ein relativ sehr grosses Existenzgebiet.

Am bemerkenswertesten ist aber die allen drei Monoalkaliphosphaten gemeinsame auffallende Gestalt ihrer Löslichkeitskurven.

Die Lösungen, in denen Bodenkörper und flüssige Phase dasselbe Verhältnis PO_4 : Alkali = 1 : 1 haben, stellen ein **absolutes** Minimum[1]) der Löslichkeiten der Monoalkaliphosphate dar. Die Löslichkeit der Monoalkaliphosphate in reinem Wasser werden durch Zusatz von Phosphorsäure oder Alkali stark erhöht. Ein Verhalten, dass sich in einem gewissen Gegensatz zu den Schlussfolgerungen über die Beeinflussung von Löslichkeiten, die wir aus der elektrolytischen Dissociationstheorie und dem Massenwirkungsgesetz zu ziehen gewohnt sind, befindet, das aber, vom Standpunkte der Phasenregel aus betrachtet, nicht als auffallend betrachtet werden kann.

Es sei hier noch ausdrücklich betont, dass wir im Punkte dieses Löslichkeitsminimums nicht einen scharfen Knick (einen Schnittpunkt zweier Kurven), sondern ein echtes, allerdings aussergewöhnlich scharf ausgeprägtes Minimum der Löslichkeitskurven annehmen.

[1]) Auch das Dinatriumphosphat, $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ weist ein solches auf.

Eine Methode zur Bestimmung der untern und obern Elastizitätsgrenze und über die Verfestigung der Metalle.

Von

O. Faust und G. Tammann.

(Eingegangen am 17. 9. 10.)

Unterwirft man einen Metallwürfel, dessen eine Seite gut poliert ist, einer allmählich wachsenden Belastung, so kann man den Druck, bei welchem die Hochglanzpolitur eben zu verschwinden beginnt, genau feststellen, wenn man die Oberfläche durch ein Mikroskop mit Vertikalilluminator beobachtet. Dieser Druck hängt in hohem Masse von der Vorbehandlung des betreffenden Metallwürfels ab. Steigert man nämlich nach dem Auftreten der ersten Anzeichen dauernder Deformation die durch das Verschwinden der Hochglanzpolitur angezeigt wird, den Druck langsam weiter, poliert dann die Fläche von neuem, so tritt bei einem nunmehrigen Versuch das Verschwinden der Politur erst ein, wenn der zuletzt ausgeübte Druck gerade wieder erreicht ist. Wiederholt man den Versuch und steigert den Druck wiederum über den zuletzt ausgeübten Druck, so verschwindet die Politur nunmehr erst bei dem zuletzt ausgeübten höchsten Druck. Man kann also die Elastizitätsgrenze willkürlich durch Beanspruchung des Materials in die Höhe treiben. Hierfür gibt es jedoch eine Grenze, die man auf folgende Weise feststellen kann: Deformiert man den Würfel durch starke Drucksteigerung so weit, dass seine Höhe um etwa die Hälfte abnimmt, stellt aus dem dauernd deformierten Stück wieder einen Würfel her, dessen eine Seite gut poliert wird, und bestimmt nun den Druck, bei dem die Hochpolitur zu verschwinden beginnt, so ändert sich der so bestimmte Druck bei weitern Deformationen des Probestückes und wiederholten Bestimmungen nicht mehr. Diesen Druck bezeichnet man passend als „obere" Elastizitätsgrenze oder den Fliessdruck, weil bei Überschreitung dieses Druckes das Material dauernd zu fliessen beginnt. Die Art und Weise, in welcher die Politur bei Überschreitung der untern Elastizitätsgrenze verschwindet, ist von Ewing und Rosenheim[1]) näher beschrieben

[1]) Phil. Trans. of Roy. Soc. Lond. A. **193**, 353 (1900).

worden. Es treten hierbei erstens die einzelnen polyedrischen Kristalliten, aus denen die Metalle bestehen, aus der planen Fläche durch Verschiebungen derselben gegeneinander hervor, wodurch die polierte Fläche faszitiert wird; zweitens treten auf den Schnittflächen der Kristallite Liniensysteme auf, herrührend von der Bildung von Translationsflächen[1]). Welcher der beiden von Ewing und Rosenheim beobachteten Vorgänge beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze zuerst auftritt, wird im folgenden näher beschrieben werden.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der Versuche diente eine Materialprüfungsmaschine der Düsseldorfer Maschinenbau-Aktiengesellschaft. Die Maschine war für Druck und Zug eingerichtet und mit einer Messdose bis 500 kg versehen, die eine Ablesung bis auf 0·1 kg gestattete. Die Maschine war derartig konstruiert, dass zur Beobachtung der polierten Fläche des Probestückes ein Mikroskop mit Vertikalilluminator und Beleuchtungsvorrichtung der Fläche genügend genähert werden konnten, und dass man nach einer Beobachtung der polierten Fläche sogleich einen Blick auf die Messdose werfen konnte. Auf diese Weise konnte man in demselben Augenblick, in dem die erste Veränderung der Hochglanzpolitur eintrat, sogleich die Belastung ablesen, bei der dies geschah. Um leicht die ganze polierte Fläche des Probestückes untersuchen zu können, musste die optische Achse des Mikroskops senkrecht zur beobachteten Fläche stehen, damit bei einer seitlichen Verschiebung des Mikroskops die Einstellung nicht verloren ging. Zu diesem Zweck war das Mikroskop an einem Arm mit drei Gelenken befestigt. Gewöhnlich genügte zur Beobachtung eine 70fache Vergrösserung, man konnte aber auch ohne Mikrometerschraube bis zu 200facher Vergrösserung gehen; nur bei noch stärkern Vergrösserungen genügte diese Anordnung nicht mehr, da weder die optische Achse genügend senkrecht zur polierten Fläche, noch das Bild ohne Mikrometerschraube genügend scharf eingestellt werden konnte.

Um den an der Messdose beobachteten Druck auf Kilogramme pro Quadratzentimeter zu reduzieren, musste der Flächeninhalt der beiden Druckflächen des Metallwürfels möglichst genau bestimmt werden. Diese Messung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Würfel auf sauber geteiltes Millimeterpapier gesetzt wurden, und die Anzahl der bedeckten Quadratmillimeter ausgezählt wurde. Es war natürlich nicht möglich, die Probestücke so herzustellen, dass beide Druckflächen genau gleich

[1]) Mügge, Neues Jahrb. d. Min. 2, 13 (1883).

waren; ihre Differenz betrug bei kleinern Probewürfeln bis zu 8%, während sie bei den grössern auf 1·4% sank. Zur Reduzierung des Druckes wurde dann der beobachtete Druck durch das Mittel der beiden Flächeninhalte in Quadratzentimetern dividiert. Die Flächeninhalte betrugen bei den grössern Druckflächen bis zu 5 qcm und konnten leicht auf 0·5% und weniger bestimmt werden. Bei den kleinsten Probestücken betrug der Flächeninhalt 10 bis 15 qmm und konnte bis auf 1 bis 2% bestimmt werden. Bei Materialien wie Kupfer, Zink, Eisen und Kadmium, bei denen die dauernde Deformation bei einer kleinen Druckänderung eintritt, kann die Elastizitätsgrenze, wie die Bestimmungen lehrten, auf ½ bis 1% als mittlere Abweichung vom Mittel festgestellt werden. Für die obere Elastizitätsgrenze lässt sich dieser Punkt nicht mit so grosser Genauigkeit bestimmen. Über die Grösse der Fehler, die bei diesen Bestimmungen nicht zu vermeiden sind, finden sich Angaben in Tabelle 1.

Die untere Elastizitätsgrenze hängt ab von der Art und Weise der Vorbehandlung des betreffenden Materials. Bestimmungen am Kupfer hatten gezeigt, dass die untere Elastizitätsgrenze von geschmolzenem und längere Zeit auf 1000 bis 1050° erhitztem Kupfer zusammenfielen. Infolgedessen wurde das Eisen und Nickel, welche in Stabform zur Verfügung standen, längere Zeit auf 1300 bis 1400° gebracht, um sie in den Zustand der geschmolzenen Metalle überzuführen. Auch das Magnesium wurde aus einem Barren der Griesheimer Werke herausgeschnitten und im Wasserstoffstrom auf 600° erhitzt. Die Metalle *Al*, *Cd*, *Pb*, *Sn* und *Zn* wurden geschmolzen und in eine Sandform gegossen, in der sie langsam abkühlten.

Beim Kupfer treten als erste Anzeichen der Überschreitung der untern Elastizitätsgrenze auf der polierten Fläche Gleitlinien auf. Die ersten Gleitlinien, die zu beobachten sind, stehen senkrecht zur Druckrichtung, worauf schon Ewing und Rosenheim (loc. cit) hingewiesen haben. Diese senkrecht zur Druckrichtung verlaufenden Linien treten sehr präzise bei einem bestimmten Druck, nämlich 203 kg/qcm auf. Bei verschiedenen Versuchen wurden folgende Werte gefunden: 210, 202, 201·7, 203·5, 203, 205, 203·1, 203, 202·8, 202·5, 203·2, 201·9, 203·1, 203, 204.

Diese Gleitlinien durchsetzen je einen Kristalliten. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man die polierte Fläche schwach ätzt, so dass die polygonalen Grenzlinien der einzelnen Kristallite hervortreten, und dann den Druck auf das Probestück über die Elastizitätsgrenze hinaus steigert. Man sieht dann, wie auf einzelnen wenigen

Kristalliten die Gleitlinien auftreten, indem sie in der Regel über die ganze Schnittfläche des Kristalliten hinübereilen. Steigert man den Druck weiter, so treten die Gleitlinien in bisher linienfreien Polyedern auf, doch ist der Winkel, den sie mit der Druckrichtung bilden, kleiner als 90°. Bei weiterer Druckerhöhung treten dann auf den noch gleitlinienfreien Kristalliten Gleitlinien auf, deren Winkel mit der Druckachse beständig abnimmt. Die Gleitlinien treten also zuerst in solchen Kristalliten auf, die so zur Druckachse orientiert sind, dass ihre Gleitlinien senkrecht zur Druckrichtung stehen. Dann folgt die Bildung von Gleitlinien auf Kristalliten, deren Gleitlinien mit der Druckrichtung einen kleinern Winkel einschliessen, bis schliesslich ein Winkel von ungefähr 30 bis 35° erreicht wird. Dann beginnt bei 330 bis 348 kg/qcm eine neue Deformation des Materials, indem die Kristallite als solche aus der Oberfläche hervortreten. Das Auftreten von Gleitlinien in den einzelnen Kristalliten ist offenbar durch die Orientierung der Kristallite zur Druckachse bestimmt, und wenn die Gleitlinien in den verschiedenen Kristalliten bei demselben Druck auftreten, so ist zu erwarten, dass zwischen dem Winkel, den sie mit der Druckrichtung bilden, und dem angewandten Druck die Beziehung besteht:

$$p \cdot \sin \alpha = 203 \text{ kg/qcm},$$

wo α den Winkel bedeutet, den die Gleitlinien mit der Druckrichtung bilden, und p den Druck, bei dem sie auftreten. Die Beziehung wird durch folgende Messungen von α und p bestätigt.

Tabelle 1.

α	p	$p \cdot \sin \alpha$
70°	209	196·5
55	250	205
46	300	216

Beim **Zink** traten mit grosser Gleichmässigkeit bei einem Druck von 106 bis 114 kg/qcm Geräusche auf, ähnlich dem Geräusch, das man beim Zinn unter dem Namen Zinngeschrei kennt. Mit einer Genauigkeit von $^1/_2$% bei vier Versuchen konnte der Druck von 124·5 kg/qcm als der Druck bestimmt werden, bei dem das erste Fliessen auftrat. Dies geschah so, dass einzelne Polyederseiten zuerst auf der Oberfläche sichtbar werden. Die Zahl der verschobenen Kristallite wuchs mit steigendem Druck, wobei die vollständigen Umrisse der Polyeder allmählich hervortreten. Bei einem Druck von 140 bis 150 kg/qcm waren sämtliche Polyeder mehr oder weniger sichtbar. Bei diesen Drucken traten auch vereinzelte Gleitlinien auf den Polyederflächen auf. Meist traten in einem Kristalliten nicht mehrere Gleitlinien auf, sondern nur

eine oder zwei, und diese Linien waren nicht so gerade und zueinander parallel, wie sich das beim Kupfer findet. Es macht den Eindruck, als ob die Zinkkristallite in zwei oder mehrere kleine Stückchen zerbrächen.

Auch beim **Kadmium** wurden bei einem Druck von nur 21·5 kg/qcm Geräusche bemerkt, ähnlich denen beim Zink. Schon bei einem Druck von 27·6 bis 27·8 kg/qcm traten einzelne, unregelmässig verlaufende Linien auf, die den Eindruck von Seiten grosser Polyeder machten. Beim Anätzen zeigte sich jedoch, dass hier ein Gleiten von Kristallitenkonglomeraten stattfand. Bei höhern Drucken traten auch die einzelnen Kristallite selber hervor, und zwar zuerst an den zuerst beobachteten Grenzlinien der Kristallkonglomerate. An einzelnen Stellen konnten auch bisweilen Systeme von Gleitlinien beobachtet werden, aber erst bei höherem Druck, wenn das untersuchte Stück schon stark makroskopisch deformiert war.

Beim **Zinn** fanden sich sehr ähnliche Erscheinungen, wie beim Cadmium. Auch beim Zinn zeigt sich eine gewisse Neigung des Gleitens in Konglomeraten von Kristalliten, die sich hernach in ihre einzelnen Kristallite auflösen. Es kommt vereinzelt vor, dass auch aus der Mitte eines solchen Konglomerates plötzlich ein kleiner Kristallit hervorgedrückt wird. Das erste Gleiten beginnt bei 33·85 bis 34·2 kg/qcm; schon sehr bald darauf, bei etwa 35 kg/qcm sind bereits alle Kristallite sichtbar. Bei 43 bis 44 kg/qcm treten in vielen Kristalliten Gleitlinien auf, zahlreicher, als beim Zink und Cadmium, aber nicht so zahlreich und regelmässig, wie beim Kupfer.

Beim **Blei** war die Beobachtung erschwert, weil es sich schlecht polieren lässt und schnell wieder anläuft. Das Polieren gelang einigermassen, wenn man die Oberfläche des Probestückes mit einem Messer abkratzte und mit Benzol auf weichem Leder polierte. Als der Druck von 25 kg/qcm erreicht war, waren die meisten Polyeder aus der Oberfläche hervorgetreten. Hierbei konnten Gleitlinien auf den Kristalliten nicht wahrgenommen werden. Bei höhern Drucken zerfielen die Kristallite in einzelne kleinere Teile, doch erst, nachdem eine starke makroskopische, sichtbare Deformation eingetreten war.

Beim **Magnesium** wurden bei 29 bis 31 kg/qcm Geräusche wahrgenommen. Bei 114 bis 121·5 kg/qcm traten einzelne Kristallite aus der Schlifffläche hervor. Bei 185 kg/qcm zeigte sich eine makroskopisch deutlich sichtbare Deformation, und erst bei 208 bis 229 kg/qcm traten Gleitlinien auf, die einander parallel und senkrecht oder nahezu senkrecht zur Druckrichtung verliefen, wie beim Kupfer, aber

merkwürdigerweise die Grenzen einer Reihe von Kristalliten geradlinig durchschnitten.

Beim **Aluminium** traten wie beim Cadmium und Zinn zuerst Konglomerate von Kristalliten aus der Oberfläche heraus, die bei Drucksteigerung sich in einzelne Kristallite auflösten. Die ersten Anzeichen der Verschiebung wurden bei 276 bis 290 kg/qcm sichtbar, wie durch elf verschiedene Versuche festgestellt wurde. Gleichzeitig treten auf einigen Polyedern Systeme von unregelmässig verlaufenden Gleitlinien hervor. Vereinzelt zeigen sich Doppelsysteme von gekreuzten Linien, ähnlich wie beim Kupfer. Eine makroskopisch sichtbare Deformation tritt bereits bald nach der ersten Veränderung ein.

Die Kristallite des Eisens und Nickels sind bedeutend kleiner als die, aus denen die andern Metalle aufgebaut sind. Beim **Eisen** treten bei einem Drucke von 2360 bis 2380 kg/qcm die einzelnen kleinen Kristallite nach und nach aus der Oberfläche hervor. Ein Auftreten von Gleitlinien wurde an den einzelnen Kristalliten nicht beobachtet.

Das untersuchte **Nickel**, technisch reines aus den Werken in Schwerte, zeigte beim längern Erhitzen über 1300° eine Neigung, grössere Kristallite zu bilden. Als erste Veränderung traten bei 779 bis 797 kg/qcm vereinzelte Polyeder aus der polierten Fläche heraus. Bei etwa 1200 kg/qcm sind alle Kristallite sichtbar und weisen häufig Gleitlinien auf, die ganz ähnlichen Charakter haben, wie die beim Kupfer beobachteten.

Die obere Elastizitätsgrenze der Metalle.

Wurde ein weicher Kupferwürfel über seine untere Elastizitätsgrenze hinaus langsam durch einseitigen Druck beansprucht und alsdann wieder poliert, so traten bei abermaliger Beanspruchung die mikroskopischen Anzeichen des Beginnes der nicht elastischen Deformation erst genau bei dem Drucke ein, bis auf den das Stück vorher beansprucht war. Wurde der Druck auf den Würfel dagegen schnell gesteigert, das Stück alsdann poliert und wieder untersucht, so traten die Fliesserscheinungen bei einem Drucke auf, der zwischen der untern Elastizitätsgrenze und dem letzthin erreichten Druck liegt, und zwar liegt dieser Druck um so näher bei dem zuletzt ausgeübten Druck, je langsamer die Drucksteigerung erfolgte, und je länger der Druck nach erfolgter Steigerung gewirkt hatte. Dies kommt daher, dass in der kurzen Zeit sich noch nicht alle Gleitflächen ausgebildet hatten, und der Reibungswiderstand noch nicht die dem Druck entsprechende Grösse angenommen hatte. Zur Bestimmung der obern Elastizitätsgrenze kann man nun folgendermassen verfahren: Nach jeder langsamen Drucksteigerung über

die Elastizitätsgrenze des Materials hinaus wird das Probestück wieder poliert. Alsdann wird der Druck bestimmt, bei dem nach dieser Behandlung die ersten Fliesserscheinungen auftreten, die identisch mit den früher beschriebenen sind. Auf diese Weise gelangt man zu einem gewissen Enddruck, über den hinaus sich die Elastizitätsgrenze durch weitere Druckbehandlung nicht mehr erhöhen lässt. Man hat dann die obere Elastizitätsgrenze bestimmt. Einfacher jedoch ist es, den Druck gleich um 100 bis 200 kg/qcm über die obere Elastizitätsgrenze zu bringen und dann die Druckzeitkurve aufzunehmen, um den konstanten Enddruck zu ermitteln, dem diese Kurve asymptotisch zustrebt. Zur Kontrolle muss man dann dieses Probestück noch einmal noch stärker beanspruchen als vorher, es wieder polieren und bestimmen, ob das Fliessen dieses Mal wieder bei demselben Druck mikroskopisch sichtbar wird. Man bestimmt in dieser Weise zuerst den Druck, bei dem das Fliessen aufhört, und dann noch einmal den Druck, bei dem es beginnt. Stimmen die so erhaltenen beiden Werte überein, so ist die obere Fliessgrenze richtig bestimmt. Beim Kupfer wurde durch sechs Versuche diese obere Fliessgrenze zu 2720 bis 2840 kg/qcm bestimmt, also einem ganz erstaunlich hohen Werte, der 13·7 mal höher liegt als die untere Fliessgrenze. Dementsprechend war auch die Änderung in der Struktur eine ganz ausserordentliche. Die Grösse der Kristalle, in welche die ursprünglichen Kristallite zerteilt waren, betrug nunmehr $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ der Grösse der ursprünglichen Kristallite. Diese Kristalle waren meist länglich und in ihrer Längsrichtung senkrecht zur Druckachse orientiert, so dass auf diese Weise eine mehr oder weniger deutliche lamellare Struktur zustande kam. Wurde ein solches Kupferstück nur etwa eine Viertelminute auf 1000° erhitzt, so war die Elastizitätsgrenze wieder von ihrem obern hohen Wert auf den Betrag der untern Elastizitätsgrenze gesunken. Die Fliessgrenze lag wieder bei 203 kg/qcm und dementsprechend war auch die Struktur wieder gänzlich verändert. Die Kristallite hatten wieder dieselbe Grösse, wie man sie beim geschmolzenen und langsam abgekühlten Kupfer findet. Sie waren allerdings eckiger und bestanden häufig aus mehrern Zwillingen. Um die Struktur des geschmolzenen Kupfers in einem über die obere Elastizitätsgrenze beanspruchten Kupferstück möglichst wieder zu erzeugen, muss man das Stück etwa zwei Stunden auf 1000° erhitzen. Eine merkliche Rekristallisation begann im Kupfer erst bei 700°. Dementsprechend wurde beim Erhitzen auf 600° die obere Elastizitätsgrenze des Kupfers nicht verändert. Bei Zimmertemperatur ist die Rückbildungsgeschwindigkeit der grossen Kristalle unmerklich. Ein Kupferstück mit der Elasti-

zitätsgrenze von 1000 kg/qcm behielt im Verlauf von zwei Monaten diese Elastizitätsgrenze bei. Aus den Versuchen über den Einfluss einer vorhergegangenen Beanspruchung auf die Elastizitätsgrenze des Kupfers ergab sich, dass diese um so höher liegt, je kleiner die Kristallite des Kupfers sind. Durch die Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit von geschmolzenem Kupfer hat man die Möglichkeit, die Grösse der das Kupfer aufbauenden Kristallite erheblich zu verändern, und hätte dementsprechend zu erwarten, dass die Elastizitätsgrenze des Kupfers mit wachsender Anzahl von Kristalliten pro Volumeneinheit steigt. Diese Vermutung konnte durch folgenden Versuch bestätigt werden: Giesst man geschmolzenes Kupfer in eine Eisenform, um durch eine schnelle Abkühlung bei der Kristallisation eine möglichst grosse Anzahl von Kristallisationszentren zu erzeugen, so findet man in der Tat die untere Elastizitätsgrenze des so „gehärteten" Kupfers erheblich erhöht. Dieselbe lag nämlich bei 350 kg/qcm, während bei langsam gekühltem Kupfer die untere Elastizitätsgrenze bei 203 kg/qcm liegt. Genau der gleiche Versuch wurde mit dem Zink angestellt, dessen untere Elastizitätsgrenze auf diese Weise von 124·5 über 220 kg/qcm erhöht werden konnte. Die Korngrösse der Kristallite betrug nur etwa die Hälfte der Kristallite, die man beim langsamen Abkühlen von geschmolzenem Zink erhält.

In der beim Kupfer beschriebenen Weise wurde die obere Elastizitätsgrenze auch für die andern Metalle bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle 2 enthalten. Die Werte gelten für 18°.

Die untere Elastizitätsgrenze der Metalle bei Beanspruchung durch Zug.

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Beziehung die untere Elastizitätsgrenze der Metalle bei Beanspruchung durch Druck und durch Zug stehen, wurde die untere Elastizitätsgrenze bei Beanspruchung durch Zug beim Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink bestimmt. Die hierbei benutzten Kupfer- und Nickelstäbe wurden durch starkes Glühen weich gemacht, die Zink- und Cadmiumstäbe wurden in eine Sandform gegossen. Die meist runden Stäbe wurden so eingespannt, dass eine Länge von 3 cm zwischen der Einspannvorrichtung freilag, so dass das Mikroskop zur Beobachtung beliebig nahe gebracht werden konnte. An einer Stelle trugen die Stäbe eine angeschliffene und polierte Fläche. Der Querschnitt des Stabes betrug an dieser Stelle beim Nickel 0·3 qcm, beim Kupfer 0·6 qcm, beim Zink 0·5 und 2·0 qcm, beim Cadmium 2·5 qcm. Der Zug in kg/qcm, bei dem die ersten Veränderungen an der polierten

Tabelle 2.

Metall	Vorbehandlung	U = untere Elastizitätsgrenze	Bemerkungen	O = obere Elastizitätsgrenze	Bemerkungen	$\frac{O}{U}$
Aluminium	im H-Strom geschmolzen, langsam abgekühlt	283 kg pro qcm	5% Fehler 11 Versuche	600 kg pro qcm	6% Fehler 6 Versuche	2·33
Blei	geschmolzen, langsam abgekühlt	25 „ „ „	8% Fehler 4 Versuche	102 „ „ „	8% Fehler 4 Versuche	4·08
Eisen	stark geglüht	2370 „ „ „	1% Fehler 6 Versuche	5840—6000	4 Versuche	2·46
Cadmium	geschmolzen, langsam abgekühlt	27·7 „ „ „	½% Fehler 4 Versuche	109 kg pro qcm	8% Fehler 4 Versuche	3·61
Kupfer	geschmolzen, langsam abgekühlt	203 „ „ „	1% Fehler 16 Versuche	2780 „ „ „	6% Fehler 4 Versuche	13·7
„	geschmolzen, schnell abgekühlt	350 „ „ „				
Magnesium	im H-Strom auf 600° 1 Stunde	118 „ „ „	10% Fehler 6 Versuche	580 „ „ „	8% Fehler 4 Versuche	4·92
Nickel	1 Stunde auf 1350° erhitzt	788 „ „ „	6% Fehler 4 Versuche	5570 „ „ „	10% Fehler 4 Versuche	7·78
Zinn	geschmolzen, langsam abgekühlt	34 „ „ „	1% Fehler 4 Versuche	54·8 „ „ „	3% Fehler 3 Versuche	1·64
Zink	geschmolzen, langsam abgekühlt	124·5 „ „ „	½% Fehler 4 Versuche	770 „ „ „	5% Fehler 4 Versuche	6·85
„	geschmolzen, schnell abgekühlt	220 „ „ „				

Oberfläche zu bemerken waren, ist für die einzelnen Metalle in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

Metall	Versuch Nr. 1	2	3	Mittel	Untere Elastizitätsgrenze bei Druck
Nickel	798·8	785	—	791·9	788 kg/qcm
Kupfer	200·5	207	204	203·8	203 „
Zink	122	123·5	—	122·75	124·5 „
Cadmium	26·8	27·8	—	27·3	27·7 „

Ausserdem ist in derselben die untere Elastizitätsgrenze bei Druck zum Vergleich mit der untern Elastizitätsgrenze bei Beanspruchung durch Zug in der letzten Kolumne zu finden. Man sieht, dass die Überschreitung der Elastizitätsgrenze bei Beanspruchung durch Zug und durch Druck bei derselben Kraft erfolgt, wenn sich das Material bei beiden Versuchen in demselben Zustande befindet. Betreffs des Auftretens der ersten dauernden Veränderung auf den polierten Flächen ist zu bemerken, dass beim Kupfer, das in vierkantiger Stabform zur Untersuchung gelangte, die Gleitlinien und die Verschiebung der Kristalle ziemlich gleichzeitig auftrat. An den Kanten des Stabes zeigten sich zuerst mehr die Gleitlinien, während auf dem mittlern Teil der polierten Fläche meist zuerst die Kristallite hervortraten. Ausserdem traten die Gleitlinien durchaus nicht immer zuerst senkrecht zur Zugrichtung auf, wie bei der Beanspruchung durch Druck. Überhaupt war das Auftreten der ersten Anzeichen bleibender Deformation nicht so regelmässig wie bei der Anwendung von Druck.

Beim Nickel waren die Erscheinungen bei Beanspruchung durch Zug mit denen bei Druck identisch. Es traten auch hier wieder zuerst die Kristallite hervor, die sich mit steigender Belastung allmählich mit Gleitlinien bedeckten. Auch beim Zink und Kadmium beobachtet man bei Beanspruchung durch Zug genau dieselben Erscheinungen wie bei Beanspruchung durch Druck. Ausserdem traten bei allen vier untersuchten Metallen beim Überschreiten der untern Elastizitätsgrenze zickzackförmige Risse auf, die senkrecht zur Druckrichtung verliefen. Diese Risse bilden sich zwischen den einzelnen Kristalliten und verbreitern sich langsam bei Steigerung des Zuges. Dass es sich wirklich um Risse, nicht um blosses Gleiten handelt, geht daraus hervor, dass durch Biegen der Stäbe eine sehr starke Verbreiterung an diesen Stellen eintrat, die sich alsdann als Risse gut erkennen liessen. Die Bildung dieser Risse ist auch die Ursache, weshalb man nicht daran denken konnte, die obere Elastizitätsgrenze der Metalle für Beanspruchung durch Zug zu bestimmen.

Sucht man die gefundenen Werte für die obere und untere Elastizitätsgrenze mit den nach andern Methoden bestimmten Elastizitätsgrenzen zu vergleichen, so findet man leider nur ausserordentlich wenige Angaben. Wertheim[1]) bezeichnet als Elastizitätsgrenze den Zug, der dem untersuchten Draht eine bestimmte bleibende und gut messbare Verlängerung, nämlich 0·00005 seiner Länge, erteilt.

Die Resultate finden sich in der ersten Kolumne der Tabelle 4.

Tabelle 4.

Metall	Elastizitätsgrenze		Zerreissgrenze nach *Wertheim*		Von uns bestimmte obere Elastizitätsgrenze
	nach *Wertheim* kg/qcm	von uns bestimmt kg/qcm	schnelle Belastung kg/qcm	langsame Belastung kg/qcm	kg/qcm
Blei gezogen	25	—	—	—	—
„ angelassen	20	25	207	236	102
Zinn gezogen	40—50	—	294; 300	245	54·8
„ angelassen	20	34	357; 362	170	—
„ gegossen	—	—	416	340	—
Kadmium gezogen	12	—	—	224	109
„ angelassen	20	27·7	481	—	—
Zink gezogen	75	—	1577	1280	770
„ angelassen	100	—	2720	—	—
„ gegossen	300; 350	124·5	—	—	—
Kupfer gezogen	1200	—	4100	4030	2780
„ angelassen	< 300	203	3160	3054	—
Eisen gezogen	3250	—	6250; 6510	6110	5840—6000
„ angelassen	—	2370			

Die untere Elastizitätsgrenze Wertheims wird naturgemäss den Zug übertreffen, bei dem die erste Deformation beobachtet wird. Beim Zink, Kupfer und Eisen trifft das auch zu, merkwürdigerweise jedoch nicht beim Blei, Zinn und Cadmium. Doch ist der Unterschied bei diesen Metallen mit kleiner unterer Elastizitätsgrenze nicht gross. Vergleicht man die von Wertheim bestimmten Zerreissgrenzen (Kolumnen 3 und 4 der Tabelle 4) mit der obern Elastizitätsgrenze, bestimmt für Druckbeanspruchung (Kolumne 5 in Tabelle 4), so sieht man, dass die Zerreissgrenze durchweg bedeutend höher liegt als die obere Elastizitätsgrenze, der Fliessdruck. Diese Differenzen sind dadurch bedingt, dass Wertheim bei seinen Versuchen den Zug zu schnell steigerte. Aus den grossen Differenzen der Zerreissgrenzen Wertheims bei verschiedener Geschwindigkeit der Belastung ist der grosse Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit

[1]) Pogg. Ann., 2. Ergänzungsband, 1—72 (1848).

zu ersehen. Auch Wertheim bemerkt schon: „dass die Elastizitätsgrenzen in dem Masse kleiner werden müssen, als die Messwerkzeuge sich vervollkommnen, und als man die Gewichte längere Zeit wirken lässt.“

Dieses Minimum der obern und untern Elastizitätsgrenze ist wohl durch die nach der hier mitgeteilten Methode ermittelten Werte erreicht. Die Kenntnis dieser Werte dürfte auch für die Praxis nicht ohne Bedeutung sein, besonders bei Ausführung von dauernd belasteten Konstruktionen.

Die Verfestigung der Metalle.

Die Kristallisation der Metalle aus ihren Schmelzen tritt in einzelnen Kristallisationszentren ein und setzt sich dann von diesen Punkten aus in den verschiedenen Richtungen mit wahrscheinlich ungleicher Geschwindigkeit fort; aus den Gleitlinien auf den Schliffflächen der Kristallite ist zu schliessen, dass sich Sphärokristalle, bei denen die ungestörte Kristallisationsgrenze eine Kugelfläche ist, nicht bilden. Durch das Aufeinandertreffen der um jedes Kristallisationszentrum sich ausbildenden Flächen, auf denen sich Kristall und Schmelze berühren, entstehen dann die Polyeder (Kristallite), aus denen das Metall besteht.

Die Beobachtungen über das Auftreten dauernder Deformation bei Beanspruchung durch Druck haben gelehrt, dass im allgemeinen der Zusammenhang zwischen den einzelnen Kristallpolyedern ein geringerer ist, als die Druckfestigkeit der Polyeder selbst, da in der Regel zuerst eine Verschiebung der Polyeder gegeneinander zu beobachten ist, und erst bei bedeutend höherer Druckbeanspruchung in den Polyedern selbst das Fliessen auf Gleitflächen eintritt. Nur beim Kupfer ist die Druckfestigkeit der einzelnen Polyeder kleiner, als die Druckfestigkeit des ganzen Konglomerates. Solange die Abkühlungsbedingungen bei der Bildung eines Polyederkonglomerates dieselben sind, werden die das Konglomerat zusammensetzenden Kristallite dieselbe Grösse haben; dementsprechend wird das Konglomerat dieselbe untere Elastizitätsgrenze besitzen. Diese wird sich aber mit der Abkühlungsgeschwindigkeit ändern. Mit abnehmender Grösse der einzelnen Polyeder wird bei gleichem Druck die Belastung des einzelnen Polyeders abnehmen, und da die Reibung der Polyeder gegeneinander von der Grösse ihrer Berührungsflächen unabhängig sein wird, so muss mit abnehmender Grösse der Polyeder der Druck der untern Elastizitätsgrenze wachsen. Diese Folgerung kann man leicht prüfen. Bei schneller Abkühlung lassen sich die Metalle in viel feinkörnigern Konglomeraten erhalten, als bei langsamer Abkühlung, weil sich dann eine viel grössere Anzahl von Kristalli-

sationszentren bildet, als bei langsamer Abkühlung. Infolgedessen wird ein schneller kristallisiertes Metallstück eine höhere untere Elastizitätsgrenze haben, als ein langsam aus der Schmelze abgekühltes Stück. Für Kupfer und Zink sind Versuche mitgeteilt worden, welche diese Folgerung bestätigen. Hieraus folgt, dass bei grössern Gussstücken die untere Elastizitätsgrenze der äussern Teile immer höher sein wird, als die der innern. Man kann also eine Verfestigung der Metalle dadurch erzielen, dass man die Grösse der das Metall zusammensetzenden Polyeder verkleinert.

Bei der Beanspruchung der Metalle über ihre untere Elastizitätsgrenze hinaus tritt eine Verkleinerung der Korngrösse des Metalles durch Bildung von Gleitlinien im Polyederkonglomerat ein; jede weitere Drucksteigerung bewirkt denselben Effekt, wodurch die absolute Beanspruchung des einzelnen Kristalliten abnimmt, die Elastizitätsgrenze also steigt. Erst wenn beim Druck der obern Elastizitätsgrenze dauerndes Fliessen eintritt, hat sich durch Entstehung zahlreicher verschieden gerichteter Gleitflächensysteme die maximale Anzahl von Kristalliten gebildet, welche nun, da im System die nötige Anzahl von Gleitflächen vorhanden ist und sich während des Fliessens weiter bilden kann, dauernd gegeneinander verschoben werden. Der Grad der Verfestigung eines Materials, der durch Bearbeitung desselben (Pressen, Schmieden, Walzen, Ziehen usw.) erreicht wird, ist durch den Ausdruck $\frac{O}{U}$ definiert, wo O die obere und U die untere Elastizitätsgrenze bedeutet. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, ist dieser Verfestigungsgrad beim Kupfer besonders gross, er beträgl 13·7; beim Nickel und Zink ist er auch noch bedeutend, 7·8 und 6·8; bei den andern Metallen ist er jedoch erheblich kleiner. Mit der Verfestigung der Metalle nimmt auch die sichtbare Anzahl der durch Auftreten von Gleitebenen gebildeten einzelnen Kristallite zu. Beim Kupfer ist die Vermehrung der Kristalliten durch Beanspruchung am grössten. Dann scheinen in dieser Beziehung Nickel und Zink zu folgen. Es spricht auch diese Beobachtung wieder für die Auffassung, dass die Verfestigung durch eine Verkleinerung der Korngrösse des Metalls bewirkt wird.

Zur Verfestigung des Materials muss aber noch die Bedingung erfüllt werden, dass die verkleinerten Kristallite sich nicht voneinander trennen, wie bei spröden Materialien. Wahrscheinlich tritt diese Trennung bei spröden kristallisierten Stoffen deshalb ein, weil sich in ihren Kristalliten nicht in genügend vielen Richtungen Gleitflächen bilden. Dadurch kann dann nicht ein eigentliches Fliessen eintreten, sondern

es werden auch Brüche der Kristalliten eintreten, wodurch die Bedingungen für den Zerfall des Materials gegeben sind. Die Folgen der Brüche in den Kristalliten können zum Teil wenigstens dadurch kompensiert werden, dass man auf Probestücke eines spröden Materials, wie z. B. Marmor, einen allseitigen Druck während der einseitigen Beanspruchung wirken lässt. Durch den allseitig wirkenden Druck wird dann das Fehlen genügender Systeme von Gleitflächen kompensiert, die Bildung von trennenden Hohlräumen vermieden, und man kann dann auch spröde Materialien zum Fliessen bringen. Ein solches Fliessenlassen von Marmor ist von Kick[1]) ausgeführt worden.

Bei den duktilen Metallen ist die Wirkung eines allseitigen Druckes bei ihrer Beanspruchung über ihre obere Elastizitätsgrenze hinaus nicht nötig, weil sich in ihnen die zum Fliessen hinreichende Anzahl von Gleitflächen bildet, und dadurch ein Zusammenbacken der einzelnen Kristallite während des Fliessens bestehen bleibt.

Die Erfahrungen betreffs Fliessens kristalliner Stoffe im Vergleich zum Fliessen isotroper kann man dahin formulieren, dass betreffs der quantitativen Erscheinung des Fliessens ein prinzipieller Unterschied zwischen isotropen und anisotropen Stoffen sich nicht konstatieren lässt Ob ein Stoff fliesst oder nicht, ist eine Frage der Temperatur und des Druckes, nicht aber wird diese Frage durch Kenntnis seines Aggregatzustandes beantwortet. Dagegen besteht ein prinzipieller qualitativer Unterschied betreffs des Fliessens bei isotropen und anisotropen Phasen, indem bei diesen das Fliessen eintritt, wenn sich in ihren Kristallen oder Kristalliten eine hinreichende Anzahl verschiedener Systeme von Gleitflächen gebildet hat, während bei isotropen Phasen das Fliessen nach Strömungsflächen vor sich geht, deren Lage und Form durch die Begrenzung des von ihnen erfüllten Raumes bestimmt wird. Es unterscheiden sich anisotrope Stoffe von isotropen also nicht durch ihre Fähigkeit zu fliessen, sondern durch die Art und Weise des Fliessens.

Man hat die Verfestigung der Metalle dem Übergang derselben in eine andere härtere Modifikation oder auch der Bildung von amorphem Metall zuzuschreiben gesucht. Diese Annahmen sind aber nicht zu halten, denn der Übergang von „weichem" in „hartes" Metall vollzieht sich nicht diskontinuierlich, sondern, wie wir gesehen haben, in leicht zu verfolgender Weise kontinuierlich über ein grosses Druckintervall hin. Ausserdem entsprachen die bei der Bildung des „harten" Metalles beobachteten Erscheinungen durchaus nicht den Vorgängen, welche bei

[1]) Sitzungsber. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1890, 11.

der Bildung einer neuen Modifikation von einzelnen Bildungszentren aus zu erwarten wäre. Auch wäre zu erwarten, dass die Art der Druckwirkung ohne Einfluss auf den Effekt wäre, wenn es sich um die Bildung einer neuen Modifikation handeln sollte. Nun kann man sich aber leicht davon überzeugen, dass ein allseitig wirkender hydrostatischer Druck ohne jeden Einfluss auf den Betrag der untern Elastizitätsgrenze ist. Probestücke von Kupfer, Nickel, Zink und Cadmium wurden, umgeben von Wasser, drei Stunden lang einem Druck von 3000 kg ausgesetzt. Die untern Elastizitätsgrenzen dieser Stücke wurden bei folgenden Drucken gefunden:

Nickel	775	kg / qcm
Kupfer	200	„ „
Zink	126·5	„ „
Cadmium	28·2	„ „

Durch den hydrostatischen Druck war die Struktur der Metalle nicht verändert worden, obwohl die Metalle weit über ihre obere Elastizitätsgrenze beansprucht worden waren. Würde die Verfestigung der Metalle durch Bildung „härterer“ Kristallarten bedingt sein, so hätten sich dieselben nach Überschreitung der Elastizitätsgrenzen bilden müssen. Man ersieht aus diesen Versuchen wieder, dass die Verfestigung („Härtung“) der Metalle durch die Aufteilung der vorhandenen Kristallite in kleinere bedingt wird.

Die Annahme, dass das verfestigte Metall amorph sei, wird durch den mikroskopischen Befund direkt widerlegt. Man ist wohl bei der letzten Hypothese davon ausgegangen, dass beim Fliessen oder Drahtziehen die kristallinische Struktur der Metalle in Unordnung gebracht wird, sich also dem amorphen Zustande nähert. Die mikroskopische Beobachtung hat aber gelehrt, dass die Umordnung nur bis zur Bildung kleiner, aber noch deutlich erkennbarer Kristallite geht. Von einer vollständigen Zerstörung der kristallinischen Struktur durch Überbeanspruchung kann wohl nicht die Rede sein.

Wir haben gesehen, dass die Verfestigung der Metalle, welche eintreten muss, damit die Metalle sich auf ein dauerndes Fliessen vorbereiten können, durch Ausbildung mehrerer Systeme von Gleitflächen bedingt wird, durch welche die ursprünglich vorhandenen Kristallite in kleinere Teile zerlegt werden. Qualitativ sprechen jedenfalls alle Beobachtungen für diese Auffassung. Zu ihrer quantitativen Bestätigung wäre noch zu erweisen, dass innerhalb der Druckgrenzen der untern und obern Elastizitätsgrenze die Beziehung:

$$p \, . \, q = \text{konst.}$$

gilt. p bedeutet den Druck, bei dem in verschiedenen Zuständen der Verfestigung der Beginn einer dauernden Deformation eintritt, und q den mittlern Querschnitt der Kristallite in einer Ebene senkrecht zur Druck- oder Zugrichtung. Bezeichnet man mit n die Anzahl der Kristallite im Querschnitt senkrecht zur Beanspruchungsrichtung, so würde die Beziehung:

$$\frac{p}{n} = \text{konst.}$$

zu prüfen sein.

Die Ermittlung von q oder n dürfte aber auf grosse Schwierigkeiten stossen und wäre wohl nicht ohne grosse Willkür auszuführen. Daher wurde versucht, auf einem andern Wege die neue Auffassung über die Verfestigung der Metalle zu prüfen. Man kann nämlich den Standpunkt einnehmen, dass die Verfestigung der Metalle nicht nur auf eine Verkleinerung der Kristallite zurückzuführen ist, sondern dass ausserdem noch eine Verfestigung der einzelnen Kristallite selber stattfindet. Könnte man nun zeigen, dass die Eigenschaften der einzelnen Kristallite im verfestigten Material sich nicht verändert haben, so würde damit als einziger Grund der Verfestigung die Zunahme ihrer Anzahl übrig bleiben. Nun ist eine Änderung der Eigenschaften bei der Verfestigung der Metalle nie mit Sicherheit erwiesen worden. Zwar hat Kahlbaum[1]) gefunden, dass die Dichte von Drähten, gleichgültig, ob dieselben gezogen oder gepresst waren, immer etwas geringer war, als nach dem Ausglühen. Da wir aber gesehen haben, dass die Verfestigung von einer Zerteilung der Kristallite in kleinere begleitet ist, so kann durch Bildung feiner Risse oder Hohlräume im Metall die Dichte sehr wohl abnehmen. Über die Dichte der einzelnen Kristallite ist natürlich aus den Kahlbaumschen Versuchen nichts zu entnehmen. Es spitzt sich also die ganze Frage dahin zu: Werden durch die Verfestigung des Materials die einzelnen Kristallite für sich härter? Denkt man an die Veränderungen, welche ein harter Kupferdraht beim Ausglühen erleidet, so wird man geneigt sein, diese Frage mit ja zu beantworten. Versucht man, mit einem verfestigten Stück Kupfer die polierte Fläche von ausgeglühtem Kupfer zu ritzen, so erhält man deutlichere Ritzlinien, als beim umgekehrten Versuch. Dasselbe ergibt sich auch für Nickel, Cadmium und Zink. Auch bei diesen Metallen sind die Ritzlinien des verfestigten Metalles auf dem ursprünglichen deutlicher, als die Ritzlinien des ursprünglichen „weichen“ Metalles auf dem verfestigten. Es scheint also der einfache Ritzversuch die Ver-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 217 (1905).

grösserung der Härte bei der Verfestigung zu bestätigen. Doch ist es immerhin auffallend, dass die Unterschiede in der Härte besonders bei den beiden Kupferproben nicht so gross sind, dass nicht auch das „weiche“ Stück das „härtere“ ritzte. Da aber die Härte eine vectorielle Eigenschaft ist, so kann man diesen Versuch als einen sichern Beweis verschiedener Härte der beiden Kupferstücke nicht ohne weiteres gelten lassen. Im verfestigten Kupfer werden an der Stelle, mit der geritzt wird, ungleich mehr Kristallite liegen, als beim ausgeglühten Kupfer, folglich wird auch die Wahrscheinlichkeit, dass beim verfestigten Kupfer einer oder einige Kristallite zur Ritzfläche in der Richtung ihrer maximalen Härte liegen, so viel grösser sein, als beim ausgeglühten Kupfer. Es war deshalb von Interesse, eine andere Härteprobe heranzuziehen, bei der diese Verhältnisse keine Rolle spielen. Eine solche Probe ist die Sklerometerprobe, bei der mit einer harten, konstant belasteten Stahlnadel Striche auf einer glatten, gleichmässig bewegten Ebene des zu prüfenden Materials gemacht werden. Je breiter der Strich ausfällt, um so weicher ist das Material. Wählt man die Spitze so, dass die Striche schmäler ausfallen, als der mittlere Durchmesser der Kristallite, so hat man in diesem Verfahren offenbar eine Methode, die sich zur Entscheidung der Frage nach der Änderung der Härte der einzelnen Kristallite bei Verfestigung des Materials eignet. In Tabelle 5 sind die Resultate der Messung der Strichbreiten auf den polierten

Tabelle 5.

Metall	Zustand	Strichbreite bei Belastung von 10 g	17 g	Mittlerer Querschnitt der Kristallite
Kupfer	„weich“	0·014 bis 0·016 mm	0·022 bis 0·027 mm	0·012 qmm
„	„hart“	0·016 „	„ „ „	0·001 „
Zink	„weich“	0·016 bis 0·019 „	0·017 bis 0·026 „	0·016 bis 0·02 „
„	„hart“	0·014 bis 0·019 „	0·019 bis 0·024 „	0·005 bis 0·01 „
Cadmium	„weich“	0·022 bis 0·027 „	0·030 bis 0·043 „	0·003 bis 0·01 „
„	„hart“	0·022 bis 0·027 „	0·38 „	0·0001 bis 0·002 „

Flächen einiger Metalle im „harten“ und „weichen“ Zustande angegeben. Die Breite der Striche war bei der kleinern Nadelbelastung von 10 g regelmässiger, als bei der grössern Belastung von 17 g. Von der Richtung des geritzten Striches zur Druckrichtung war die Strichbreite bei den „harten“ Stücken ganz unabhängig. Man sieht, dass ein Unterschied in der Breite der Sklerometerstriche beim „harten“ und „weichen“ Metall nicht festgestellt werden konnte.

Es ist also die Härte der einzelnen „Kristallite“ im verfestigten und nicht verfestigten Metall dieselbe, und wenn man das verfestigte

Metall im gewöhnlichen Sprachgebrauch als das „härtere“ bezeichnet, so beruht diese Bezeichnung auf einer Vortäuschung gewisser Eigenschaften härterer Materialien durch das verfestigte Metall, deren wirklicher Grund nicht in einer Härtung, sondern in einer Verkleinerung der Metallkristallite zu suchen ist.

Die Rekapitulation der Resultate ergibt:

1. Durch mikroskopische Beobachtung der polierten Flächen eines Metallwürfels ist es möglich, den Druck und Zug bis auf 1 % festzustellen, bei dem die erste dauernde Deformation beginnt. Die Beanspruchung durch Zug oder Druck ergibt dieselbe untere Elastizitätsgrenze.

2. Bei den meisten Metallen treten beim Überschreiten der untern Elastizitätsgrenze einzelne Kristallite oder Konglomerate derselben aus der polierten Ebene hervor; dann folgt bei höherer Beanspruchung die Bildung von Gleitflächen. Bei der Beanspruchung des Kupfers durch Druck treten zuerst die Gleitflächen, und dann erst die Kristallite hervor.

3. Bei Drucksteigerung rückt die Elastizitätsgrenze zu höhern Werten, und bei hinreichend langsamer Drucksteigerung wird der letzhin wirkende höchste Druck die untere Elastizitätsgrenze des Metalles. Das Metall verfestigt sich also, bis die obere Elastizitätsgrenze, der Fliessdruck, erreicht ist.

4. Die Verfestigung eines Metalls ist durch die beiden Elastizitätsgrenzen quantitativ bestimmt. Die Ursache dieser Verfestigung ist nicht in der Bildung einer härtern Kristallform oder dem Übergang in den amorphen Zustand zu suchen, sondern ihre Ursache ist die Verkleinerung der das Material aufbauenden Kristallite, hervorgerufen durch die Bildung verschiedener Systeme von Gleitflächen. Durch Zunahme der Kristallitenzahl pro Volumeneinheit wird der Druck auf jeden einzelnen Kristalliten sehr erheblich verkleinert, und da die Gesamtreibung von der Grösse der Berührungsflächen unabhängig ist, so wächst die Elastizitätsgrenze bis zum Fliessdruck, bei dem sich nunmehr so viel Systeme von Gleitflächen ausgebildet haben, dass beim Fliessdruck das Fliessen des Metalls vor sich gehen kann. Die Verfestigung besteht also in einer Vorbereitung des Metalls für den Fliessvorgang.

5. Diese Auffassung von der Verfestigung der Metalle durch Beanspruchung derselben über ihre untere Elastizitätsgrenze wird durch folgende Tatsachen gestützt:

a) Der Verfestigung parallel geht die Ausbildung kleinerer Kristallite, welcher Vorgang mikroskopisch zu verfolgen ist.

b) Durch schnellere Abkühlung bei der Kristallisation der Metalle

wird die Anzahl ihrer Kristallite vergrössert und dadurch ihre untere Elastizitätsgrenze erhöht.

c) Ein hydrostatischer Druck, der auch die obere Elastizitätsgrenze überschreitet, ruft keine Gleitflächen im Metall hervor und verändert deshalb auch nicht die untere Elastizitätsgrenze des Metalls.

d) Die nach der Sklerometermethode bestimmte Härte der einzelnen Kristallite ändert sich bei der Verfestigung der Metalle nicht merklich.

6. Die Frage, ob ein fester, noch so harter Stoff fliessen kann, ist eine Frage der Temperatur und des Druckes. Zwischen isotropen und anisotropen Stoffen besteht ein prinzipieller Unterschied in der Art und Weise des Fliessens.

Göttingen, den 16. September 1910,
Institut für physikalische Chemie.

Bücherschau.

Elektrolytische Zähler von K. Norden (Monographien über angewandte Elektrochemie XXXI). IX + 166 S. Halle a. S. W. Knapp 1908. Preis M. 9.—.

Das praktische Werkchen behandelt die Messung von Elektrizitätsmengen mittels des Faradayschen Gesetzes in ganzem Umfange. Es ist sachgemäss geschrieben, und der Berichterstatter hat bei Stichproben keinen Anlass zu Beanstandungen gefunden. Somit wird es denen empfohlen werden können, die sich über diese Angelegenheit belehren wollen.

S. 38, Z. 8 v. u. steht reduziert statt oxydiert. *W. O.*

The **Mechanical Appliances of the Chemical and Metallurgical Industries** by Oscar Nagel. VII + 307 S. New York, Selbstverlag P. O. Box 385. 1908.

In kleinem Umfange hat der Verf. eine grosse Menge Belehrung über die mechanisch-technische Seite des chemischen Betriebes zusammengestellt. Die Kapitel behandeln: Röhrenleitungen mit Ausstattungen; Dampf- und Wasserkraft; Gasmaschinen; elektrische Kraft; Transport fester, flüssiger und gasförmiger Körper; Pulvern; Mischen; Feuerungen; Trennen; Reinigung von Gasen; Verdampfen, Destillieren und Kondensieren; Trocknen; Temperaturmessung; der technische Chemiker als Ingenieur.

Wenn auch das Werk auf amerikanische Verhältnisse zugeschnitten ist und für die weitgehende Arbeitsteilung der grossen chemischen Betriebe in Deutschland nicht passt, so gibt es doch auch bei uns noch mancherlei Werke, die in solcher Beziehung noch ziemlich amerikanisch sind. Chemiker, die unter solchen Bedingungen arbeiten müssen, werden hier mancherlei Anregung und Hilfe finden. *W. O.*

Laboratoriumstechnik von O. Bender (Bibl. der gesamten Technik, Bd. 108). 149 S. M. Jänecke, Hannover 1909. Preis M. 2.60.

Dies kleine Büchlein enthält eine Fülle praktischer Dinge, die man zwar im Laufe der Zeit im Laboratorium grossenteils zu lernen pflegt, aber doch wohl nur selten in solcher Mannigfaltigkeit, wie sie sich hier zusammengestellt finden. Zu loben ist, dass der Verfasser gelegentlich Hinweise gibt, dass der angehende Chemiker auf schwierige Techniken dort besser verzichtet, wo der Handel ihm die gewünschten Objekte billig und sachgemäss vermittelt. *W. O.*

Die **Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten** von A. Freiherrn von Hübl. 74 S. Preis M. 2.—.

Moderne photographische Kopierverfahren. Ozobromprozess und Bromsilberpigmentpapier. Öldruck und Bromöldruck. Katatypie. Pigmentgravüre von E. Stenger. 81 S. Preis M. 2.—.

Die **Panoramenapparate** in ihren Vorzügen und Mängeln sowie ihre Verwendung in der Praxis von F. Stolze. 87 S. Preis M. 3.—.

Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. Antrittsvorlesung von R. Luther. 24 S. Halle a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 1.—.

Diese Bändchen bilden die Nummern 60, 63, 64 und 66 der Enzyklopädie der Photographie. Die Gegenstände sind durch die Titel ebenso vollständig bezeichnet, wie die Darstellungsweise durch die wohlbekannten Namen der Autoren, so dass ein Eingehen auf die Einzelheiten dieser empfehlenswerten Schriften sich als unnötig erweist. *W. O.*

Grundriss der Chemie für Techniker. 1. Teil. Anorganische Chemie von H. Hahn (Bibliothek der gesamten Technik, 111. Bd.) 193 S. M. Jänecke, Hannover 1909. Preis M. 3.20.

Dieses Buch hätte ebenso wie es jetzt dasteht, vor 30 Jahren geschrieben sein können. Weder der Fortschritt der chemischen Wissenschaft, noch die der chemischen Pädagogik scheinen den geringsten Eindruck auf den Verfasser gemacht zu haben, wenn sie überhaupt zu seiner Kenntnis gekommen sind. Das Buch verdankt seine Existenz anscheinend dem Bedürfnis des Verlegers, auch die Chemie in seiner „Bibliothek" vertreten zu sehen; den Technikern wäre aber sehr schlecht gedient, wenn sie sich dieses untauglichen Hilfsmittels bedienen wollten, und die Wissenschaft muss dagegen protestieren, dass derartige Produkte sich auf den literarischen Markt wagen. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 11. Auflage, neu bearbeitet von R. Anschütz und G. Schroeter. Erster Band: die Chemie der Fettkörper. XIX + 793 S. Bonn, F. Cohen 1909.

Bücher, die man lange kennt, verhalten sich auch insofern wie alte Freunde, als man eigentlich nicht weiss, wie sie aussehen, aber doch jede Änderung ihres Aussehens sofort bemerkt. So hatten wir uns zwar daran gewöhnt, dass der Richter-Anschütz immer dicker wurde, ja dass er schliesslich wie eine zu gross gewordene Zelle eine Kernteilung vornahm und sich in zwei Tochterzellen, eine fette und eine aromatische spaltete; aber es war doch immer etwas Wohlbekanntes daran geblieben, dessen Abwesenheit uns diesmal überrascht. Beim Nachsehen stellt sich heraus, dass das Buch auch nach den beiden andern Dimensionen gewachsen ist: das Seitenformat ist merklich grösser, und gleichzeitig ist der Druck vergrössert worden, um das immer stärker in Anspruch genommene Auge des modernen Lesers zu schonen. Dieser Schritt ist auf das dankbarste zu begrüssen.

Im übrigen ist wie üblich der Text dem rastlos sich betätigenden Fortschrittstrieb der Wissenschaft sachgemäss angepasst und bietet dem aufstrebenden Jünger derselben sorgfältige und zuverlässige Hilfe, wie früher. *W. O.*

Introduction to Metallography by P. Goerens, translatet by F. Ibbotson. X + 214 S. London, Longmans, Green and Co., 1908. Preis 7 sh 6.

Gegenüber der deutschen Originalausgabe von 1906 ist die vorliegende englische auf den inzwischen erreichten Stand der Wissenschaft gebracht worden. *W. O.*

Studien über Rotationsdispersion. II.

H. Grossmann und B. Landau.

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des äpfelsauren Dimethyls.

Von

Bernhard Landau.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 10.)

Vorwort.

Es ist eine häufige Erscheinung in der Entwicklungsgeschichte unserer physikalisch-chemischen Kenntnisse, dass die ersten Beobachtungen und Messungen auf einem bestimmten Gebiet anfänglich durch die einfachsten Verhältnisse und Gesetzmässigkeiten beherrscht erscheinen. Doch wenn sich das Untersuchungsmaterial erweitert, so komplizieren sich auch die fälschlich zum Naturgesetz gestempelten Messungen, und die fragliche Eigenschaft zeigt ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und der Eigenart jedes einzelnen Stoffes.

Die Geschichte des optischen Drehungsvermögens gibt eine gute Illustration zu dieser Art der Entwicklung. Ph. A. Guye und seine Schüler glaubten, die Drehung der aktiven Körper nach Grösse und Richtung allein durch die Abhängigkeit von der Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Radikale erklären zu können; ihre hierauf gegründete Hypothese vom Asymmetrieprodukt hat anfänglich zahlreiche Erfolge zu verzeichnen gehabt, doch bald bewiesen die spätern umfangreichen Untersuchungen, die nicht zum geringen Teil die Nachprüfung dieser Hypothese selbst veranlasst hat, ihre vollkommene Unhaltbarkeit, sie zeigten, dass eine solche einfache mathematische Erklärung dieser komplizierten Verhältnisse noch zu verfrüht sei, da man vorläufig überhaupt noch nicht von untereinander vergleichbaren Drehungsgrössen der einzelnen aktiven Körper sprechen dürfe. Eine fast unübersehbare Menge von Faktoren wurde gefunden, die diese äusserst labile Grösse in der beträchtlichsten Weise beeinflussen. Die Temperatur, die Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahls, die Konzentration, das Lösungsmittel und die Zeit, alle diese Faktoren müssen in

Betracht gezogen werden, da vorläufig noch Gesetzmässigkeiten für sie fehlen, und deswegen kein Anhalt dafür gegeben ist, welches die miteinander vergleichbaren zusammengehörigen Drehungsgrössen sind.

Da die grössere Anzahl der optisch aktiven Körper fest ist, sind wir gezwungen, ihre Drehungsgrösse in einem Lösungsmittel zu bestimmen, und müssen, um die Drehung des reinen Körpers, das vorläufig wohl einzig vergleichbare Resultat zu ermitteln, aus der Konzentrationskurve extrapolieren, doch sind die hierbei erhaltenen Resultate infolge der hier obwaltenden äusserst komplizierten Verhältnisse und des oft nur geringen Löslichkeitsbereiches des aktiven Körpers in höchstem Grade unzuverlässig. Es wäre deswegen von grosser Bedeutung für die Auffindung eines Gesetzes der optischen Aktivität, zunächst für die Einwirkung der verschiedensten Lösungsmittel auf die Drehungsgrösse eine Gesetzmässigkeit zu ermitteln, denn nur auf diese Weise wird es möglich sein, für die grosse Anzahl der festen aktiven Körper zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen.

Auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus kann eine Untersuchung über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehungsgrösse von Interesse sein, denn sie gestattet auch Rückschlüsse auf den inaktiven Lösungsgenossen, so dass man mit Walden[1]) sagen kann: „Die optische Drehung ist ein wundersames Werkzeug, mit dessen Hilfe wir auch an die Erforschung der optisch unwirksamen Gebilde treten können, an das Studium des Werdeprozesses der Verbindung überhaupt. Und wenn gegenwärtig neben der Chemie der stabilen nach stöchiometrischen Verhältnissen gebauten Körper auch eine Chemie der labilen Verbindungen im Wiederentstehen begriffen ist, so wird diese Chemie die Rätsel des Lösungsvorganges und der nichtwässerigen Lösungen sicherlich unter Zuhilfenahme des polarisierten Lichtes zu erhellen berufen sein“.

Die Arbeiten über den Einfluss des Lösungsmittels in Gemischen mit einer aktiven Komponente haben schon eine grosse Menge von Hypothesen für die Ursache der hierbei eintretenden Veränderung der Drehungsgrösse gezeitigt. Schon in Biots[2]) Arbeiten über das optische Drehungsvermögen begegnen wir verschiedenen Erklärungsversuchen. Wenn die Molekeln des aktiven Stoffes — argumentiert Biot — sich in dem inaktiven Solvenz nur verteilen wie in einem leeren Raum, ohne gegenseitig eine Einwirkung auszuüben, so darf die Drehungs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 408 (1905).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **29**, 35, 341 (1850); **36**, 405 (1852); **59**, 206 (1860). Mém. de l'Acad. **15**. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 376 (1905).

grösse weder mit der Temperatur, noch mit der Zeit, noch mit der Konzentration, noch mit der Natur des inaktiven Lösungsmittels sich ändern. Wenn nun durch diese Umstände oder durch einen derselben Änderungen der spezifischen Drehung bewirkt werden, so muss man schliessen, dass in dem beobachteten System eine chemische Reaktion stattgefunden hat, sei es, dass

1. die aktive Substanz eine Veränderung ihrer ursprünglichen Konstitution (constitution primitive) erfahren hat, sei es, dass

2. unter Beibehaltung derselben sie mit dem Lösungsmittel gemischte Molekulargruppen gebildet hat, welche dadurch die Rotationskraft erlangt haben.

Auch eine dritte Möglichkeit, die Bildung von Doppelmolekeln des aktiven Stoffs, wird schon von Biot diskutiert. Als letzte Ursache endlich, die zur Erklärung dieses Vorgangs herangezogen wurde, wäre noch die Annahme zu erwähnen, dass durch den Eintritt des inaktiven Lösungsmittels zwischen die Molekeln des aktiven Körpers eine Deformation der aktiven Molekel und damit eine Änderung des Drehungsvermögens eintritt. Alle diese Hypothesen haben im Laufe der Arbeiten zahlreiche Anhänger gefunden, doch wird es noch einer grossen Menge Versuchsmaterials bedürfen, ehe hierfür ein befriedigender Abschluss erreicht werden kann. Und so soll denn auch in vorliegender Arbeit, die auf Anregung von Dr. Grossmann unternommen wurde, ein Beitrag zu dem Material geliefert werden, das hierzu den Schlüssel in sich birgt.

Es kam im Gegensatz zu den bestehenden Arbeiten auf eine möglichst vollständige Übersicht der verschiedenartigsten, sowohl anorganischer wie auch organischer Lösungsmittel an, auf eine systematische Durchforschung homologer Reihen derselben unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen. Konzentration und Lichtart wurden bei der für alle Untersuchungen geltenden gleichen Versuchstemperatur von 20° in allen Lösungsmitteln in gleicher Weise variiert, denn nur so könnte man zur Auffindung eines gesetzmässigen Einflusses des Lösungsmittels gelangen. Aus denselben Gründen wurden die Untersuchungen auch nur auf einen aktiven Körper, das äpfelsaure Dimethyl, ausgedehnt, das wegen seiner grossen optischen Beständigkeit besonders für derartige vergleichende polaristrobometrische Messungen geeignet erscheint[1]. In einigen besonders interessanten Fällen wurde auch das weinsaure Diäthyl zum Vergleich herangezogen.

---

[1]) H. Reitter, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 136 (1901).

Während über die Äpfelsäure selbst und ihre Salze ziemlich eingehende und umfangreiche Untersuchungen[1]) vorliegen, sind die Arbeiten über ihre Ester nicht so zahlreich, meist werden in diesen Arbeiten auch nur einige wenige Lösungsmittel[2]) in den Kreis der Untersuchungen gezogen und oft auch der Einfluss der Lichtart und der Konzentration nicht in so vollständiger Weise beachtet, wie es zur Ergründung eines gesetzmässigen Einflusses der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen dieses Esters erforderlich wäre. Andere Arbeiten über die gesättigten Ester der Äpfelsäure beschäftigen sich wiederum meist nur mit der Drehungsbestimmung der reinen Verbindungen[3]) bei Natriumlicht.

Eingehendere Untersuchungen[4]), auch in bezug auf den Einfluss von Lichtart und Konzentration liegen für den in einzelnen Fällen zum Vergleich herangezogenen gesättigten Ester der Weinsäure[5]) vor, es bietet sich deswegen im Laufe der Arbeit auch in Fällen, in denen nicht beide Ester untersucht wurden, die Gelegenheit zum Hinweis auf die oft beobachtete Analogie in ihrem Verhalten.

Versuchsanordnung.

Für alle Messungen der optischen Drehung in der vorliegenden Arbeit fand der Polarisationsapparat von Landolt Verwendung, der eine für den Gebrauch in chemischen Laboratorien besonders geeignete Modifikation des Lippichschen Apparates darstellt[6]). Derselbe war mit dreiteiligem Gesichtsfeld und mit einem Teilkreis versehen, der mit Hilfe von Lupen und Nonius eine Genauigkeit der Ablesung bis auf 0·01° gestattete. Da sich die Fehler der Teilung als äusserst gering erwiesen, wurde von der sehr zeitraubenden Ablesung beider voneinander um

---

[1]) Schneider, Lieb. Ann. **207,** 257 (1881). Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **29,** 133 (1896). Thomson, Journ. f. prakt. Chemie **2,** 35, 150 (1888); Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 441 (1882). Nasini u. Gennari, Zeitschr. f. physik. Chemie **19,** 113 (1896). Winter, Zeitschr. f. physik. Chemie **41,** 190 (1902). Woringer, Zeitschr. f. physik. Chemie **36,** 336 (1901).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38,** 386ff. (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **55,** 27 (1906).

[3]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **17,** 245 (1895). Th. Purdie und Williamson, Zeitschr. f. physik. Chemie **21,** 329 (1896); Journ of chem. Soc. **69,** 818 (1896). R. Anschütz u. H. Reitter, Zeitschr. f. physik. Chemie **16,** 493 (1895), **36,** 144 (1901).

[4]) O. Scheuer, Zeitschr. f. physik. Chemie **72,** 513 (1910).

[5]) Patterson, Journ. of chem. Soc. **79,** 167, 477 (1901); **81,** 1097 (1902); **87,** 313 (1905); **90,** 1839 (1907); **93,** 355, 936 1836 (1908); **95,** 321 (1909). Rothgiesser, Inaug.-Diss. Berlin 1910.

[6]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. S. 321.

180° entfernten Nonien abgesehen. Der Halbschatten des Apparates musste im Laufe der Untersuchungen auf 10° gehalten werden, da in dem kurzwelligern Strahlengebiet und einigen, wenn auch nur schwach gefärbten Lösungen eine möglichst grosse Helligkeit des Gesichtsfeldes erforderlich war.

Aus demselben Grunde wurde auch in der Art des Beleuchtungsmittels eine andere Wahl getroffen. An Stelle des von den meisten Autoren[1]) benutzten Auerschen Gasglühlichts kam bei allen Messungen der vorliegenden Arbeit die Nernst-Projektionslampe, Modell H 19950, in Anwendung, die infolge ihrer viel höhern Kerzenstärke und vor allem infolge ihrer bedeutend stärkern Lichtkonzentration im Vergleich zur Auerlampe eine bei weitem intensivere Beleuchtung des Gesichtsfeldes und damit eine grössere Genauigkeit der Ablesung gestattet. Der Glühkörper der Lampe wurde von einem Metallzylinder umschlossen, der mit einer runden Öffnung zum Austritt des Lichtbündels versehen war. Um den Polarisationsapparat vor der ziemlich erheblichen Wärmestrahlung der Lichtquelle zu schützen, wurden zwischen Austrittsstelle des Lichts und Linse des Apparats zwei möglichst klare Glimmerplatten angebracht, die durch einen schmalen Luftraum voneinander getrennt waren. Ausserdem wurde, um alles die Beobachtung störende fremde Licht auszuschalten, der Apparat von der Lichtquelle durch einen undurchsichtigen Schirm getrennt, der eine grössere Öffnung für die Linse des Apparats und eine kleinere zur Beleuchtung der Skala des Teilkreises trug.

Wie schon erwähnt, wurde in vorliegender Arbeit bei allen Lösungsmitteln auch der Einfluss der Lichtart auf die Drehungsgrösse, die sogen. Rotationsdispersion untersucht. Es war deswegen von Wichtigkeit, eine Apparatur zur Erzeugung des gefärbten Lichts zu erhalten, die ein schnelles Wechseln der Lichtart ermöglichte. Während die ältern Methoden[2]) zur Bestimmung der Rotationsdispersion einen wenn auch nicht für den Physiker, so doch für den Chemiker ziemlich komplizierten Apparat erfordern, da stets die Verbindung eines Polarimeters mit einem Spektrometer nötig ist, kommt die Landoltsche[3]) Methode der Strahlenfilter allein mit dem Polarimeter aus. Sie schien daher

---

[1]) Landolt, loc. cit.; Walden, loc. cit.; Winter, loc. cit.

[2]) Broch, Doves Repertorium der Physik **7**, 113 (1846). Fizeau u. Foucault, Compt. rend. **21**, 1155 (1845). v. Lang, Pogg. Ann. **156**, 422 (1875). Lippich, Wiener Sitzungsber. II, **91**, 1070 (1885). Lommel, Wied. Ann. **36**, 731 (1889).

[3]) Landolt, Berliner Sitzungsber. 1894, S. 923. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).

wegen ihrer Bequemlichkeit für den vorliegenden Zweck besonders geeignet, da es einerseits nicht auf physikalische Genauigkeit der Werte ankam, und andererseits mit ganz wenigen Ausnahmen — Ablesungen bei dem nahezu monochromatischen roten Lichtfilter — die Ablesewinkel immer unter 10° blieben, während Landolt die Anwendung der Methode bei Drehungswinkeln bis zu 100° gestattet. Bei der Landoltschen Methode werden aus dem weissen Licht der Lichtquelle mittels absorbierender Medien alle Strahlen bis auf eine ziemlich eng begrenzte Farbe weggenommen, die je nach dem absorbierenden Medium verschieden ausfällt. Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeiten dienten Glasröhren, die ähnlich wie die Polarisationsröhren in Messing gefasst und mit geschliffenen Deckgläschen und aufschraubbarem Deckel versehen sind, sie können direkt vor der Beleuchtungslinse an den Apparat geschraubt werden. Die Zusammensetzung der Farbenfilter wurde teils nach den Angaben Landolts, teils nach denen Winthers getroffen. In der folgenden Aufstellung sind die bei allen Untersuchungen der Arbeit angewandten Farbenfilter nebst ihren bei Auerlicht bestimmten optischen Schwerpunkten und Literaturangabe vereinigt. Auch die in den Tabellen der Arbeit angewandten Abkürzungen für dieselben sind der Übersicht wegen hier schon angegeben.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm H_2O sind enthalten g Substanz	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Auerlicht	Literaturangabe
Rot (*r*)	20	Kristallviolett 5*BO*	0·005	665·9	Landolt, das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. S. 388
	20	Kaliummonochromat	10·00		
Gelb (*g*)	70	Kaliumbichromat	6·00	589	Landolt, loc. cit. S. 377
Grün (*gr*)	20	Viktoriagelb	0·25	533·2—8	Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 169 (1902)
		Kupferchlorid			
	20	$CuCl_2 + 2aq$	60·00		
Hellblau (*hbl*)	20	Doppelgrün S.F.	0·02	488·5	Landolt, loc. cit. S. 389
		Kupfersulfat			
	20	$CuSO_4 + 5aq$	15·00		
Dunkelblau (*dkbl*)	20	Kristallviolett 5*BO*	0·0025	465·5	Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 169 (1902)
		Kupferchlorid			
	20	$CuCl_2 + 2aq$	25·00		
Violett (*v*)	20	Kristallviolett 5*BO*	0·005	448·2	Landolt, loc. cit. S. 389
		Kupfersulfat			
	20	$CuSO_4 + 5aq$	15·00		

Es wurden also im Gegensatz zu den Arbeiten früherer Autoren bei der Bestimmung der Rotationsdispersion sechs Farben in den Kreis

der Untersuchungen gezogen, da es sich zeigte, dass im Spektralgebiet des Blauen und Violetten leicht eine Anomalie in der Rotationsdispersion übersehen werden könnte, wenn man nur zwei Filter für dieses Gebiet verwendete, und zwar war dies jedesmal dann der Fall, wenn der im Violetten bestimmte Drehungswinkel kleiner als die Ablenkung im Dunkelblau und grösser als die im Hellblau war. Einige Beispiele aus dem Material der folgenden Arbeit illustrieren dies deutlich (die Winkel geben die spezifischen Drehungen an):

o-Fluortoluol. Konz. $c = 50$

hbl	*dkbl*	*v*
— 6·47°	— 6·73°	— 6·59°

Salicylsaures Äthyl. Konz. $c = 5$

hbl	*dkbl*	*v*
— 7·42°	— 8·03°	— 7·83°

Metanitrotoluol. Konz. $c = 50$

hbl	*dkbl*	*v*
— 4·80°	— 4·90°	— 4·86°

Um die Zahl der Ablesungen nicht allzu sehr zu vermehren, wurde die Drehungsbestimmung in allen sechs Farben im allgemeinen nur in zwei der untersuchten Konzentrationen vorgenommen, da das schon einen vollkommenen Überblick über die Art der Rotationsdispersion in jedem einzelnen Falle gestattete, während in den übrigen Konzentrationen auf die übliche Bestimmung in den fünf zuerst angegebenen Lichtarten zurückgegriffen wurde.

Da der optische Schwerpunkt der Farbenfilter, abgesehen von den absorbierenden Medien, auch durch die weisse Lichtquelle bestimmt wird und sich mit derselben ändert, so mussten, damit die Resultate der folgenden Untersuchungen mit denen anderer Autoren vergleichbar würden, diese Schwerpunkte nochmals ermittelt werden, denn es war, wie erwähnt, die Nernst-Projektionslampe als Lichtquelle benutzt worden, während die in der Literatur angegebenen Werte sich sämtlich auf die Auersche Gasglühlichtlampe als Beleuchtungsmittel beziehen. Zu diesem Zwecke wurden die von Landolt und Winther angegebenen Absorptionsflüssigkeiten durch Herstellung konzentrierterer Lösungen und darauf folgende Verdünnung möglichst genau reproduziert und die Drehung der daraus zusammengesetzten Farbenfilter mit für spektralgereinigtes Natriumlicht geeichten Quarzplatten bestimmt. Es kamen drei Quarzplatten zur Verwendung, von denen zwei zusammen- und eine einzeln gefasst war; sie waren laut Zeugnis der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt optisch vollkommen homogen und besassen für

spektralgereinigtes Natriumlicht und die Temperatur von 20° die Drehungen:

$$\alpha_D = - \ 7{\cdot}002°, \tag{1}$$

$$\alpha_D = + 10{\cdot}491°, \tag{2}$$

Eine dritte Bestimmungsreihe wurde ausserdem dadurch ermöglicht, dass diese Quarzplatten hintereinander geschaltet wurden, es ergab sich demnach für diese Kombination der Drehungswinkel bei spektralgereinigtem Natriumlicht und der Temperatur von 20° aus der algebraischen Summe der Drehungen der Quarzplatten:

$$\alpha_D = + \ 3{\cdot}489°. \tag{3}$$

Diese dritte Bestimmung hatte vor den andern beiden den Vorteil, dass infolge des kleinen Drehungswinkels auch bei den weniger monochromatischen Farbenfiltern, wie dem hellblauen und vor allem dem gelben, die Ablesung nicht durch verschiedene Färbung der drei Teile des Gesichtsfeldes gestört wurde.

Die in jeder der drei Versuchsreihen bestimmten 18 Drehungswinkel für jedes einzelne Filter wurden in Gruppen von je sechs mit Hilfe alternierender Einstellungen an drei verschiedenen, aufeinander folgenden Tagen ermittelt. Wie die folgenden Werte zeigen, haben sich die Filter während dieser Zeit praktisch nicht geändert. Da im Laufe der Untersuchungen vorliegender Arbeit die Filter ungefähr ebenso häufig erneuert wurden, kann man, da doch die Absorptionsflüssigkeiten dieselben waren, annehmen, dass für alle in der Arbeit angegebenen Drehungswinkel die nachfolgend bestimmten Wellenlängen der Farbenfilter als konstant gesetzt werden dürfen.

Die für die Ausführung der Wellenlängenbestimmung der Filter gemachten Einzelablesungen zeigten je nach der Lichtart verschiedene Differenzen untereinander, die bei den grössern Winkeln im Gelb ihr Maximum bei 0·07° erreichten, während die Werte im Rot fast ausschliesslich nur um 0·01° voneinander verschieden waren. Die Differenzen in den andern Farben liegen dazwischen, überschreiten aber selten 0·03 bis 0·04°. Die Mittelwerte, die sich aus je sechs Ablesungen der drei aufeinander folgenden Tage berechnen, zeigen fast ausschliesslich nur in den Tausendstelgraden Abweichungen voneinander.

Der grossen Anzahl der Ablesewinkel soll nur je eine der drei Versuchsreihen für drei von den sechs Farbenfiltern entnommen werden, um die Grösse der Differenzen der Einzelablesungen zu illustrieren; aus den andern Versuchsreihen werden nur die Mittelwerte der Gruppen von je sechs Ablesungen und der daraus berechnete Gesamtmittelwert

angegeben. Ausserdem enthalten die folgenden Tabellen auch die aus diesen Winkeln berechneten Drehungen für eine 1 mm dicke Quarzplatte und den aus diesen Grössen sich ergebenden Mittelwert.

Rot.

					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 5·44°	— 5·44°	— 5·45°		
	— 5·45	— 5·45	— 5·44		
	— 5·45	— 5·45	— 5·44		
	— 5·45	— 5·45	— 5·43		
	— 5·44	— 5·45	— 5·44		
	— 5·45	— 5·43	— 5·45		
	— 5·447°	— 5·445°	— 5·442°	— 5·445°	16·889°
2.	+ 8·112	+ 8·113	+ 8·115	+ 8·113	16·795
3.	+ 2·705	+ 2·702	+ 2·705	+ 2·704	16·832
					16·839°

Gelb.

					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 7·002°	— 7·000°	— 7·000°	— 7·001°	21·715°
2.	+ 10·49	+ 10·46	+ 10·46		
	+ 10·47	+ 10·52	+ 10·49		
	+ 10·51	+ 10·49	+ 10·52		
	+ 10·53	+ 10·51	+ 10·47		
	+ 10·46	+ 10·47	+ 10·51		
	+ 10·49	+ 10·51	+ 10·49		
	+ 10·492°	+ 10·493°	+ 10·490°	+ 10·492°	21·720°
3.	+ 3·488	+ 3·488	+ 3·488	+ 3·488	21·712
					21·716°

Grün.

					berechnet für 1 mm Qnarz
1.	— 8·098°	— 8·118°	— 8·115°	— 8.110°	25·155°
2.	+ 12·175	+ 12·185	+ 12·193	+ 12·184	25·222
3.	+ 4·07	+ 4·07	+ 4·08		
	+ 4·07	+ 4·08	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·07	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·08		
	+ 4·075°	+ 4·072°	+ 4·073°	+ 4·073°	25·353°
					25·243°

Hellblau.

					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 10·143°	— 10·145°	— 10·153°	— 10·147°	31·473°
2.	+ 15·122	+ 15·123	+ 15·119	+ 15·121	31·303
3.	+ 5·047	+ 5·045	+ 5·043	+ 5·045	31·404
					31·393°

Dunkelblau.					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 11·152°	— 11·152°	— 11·153°	— 11·152°	34·441°
2.	+ 16·633	+ 16·642	+ 16·637	+ 16·637	34·590
3.	+ 5·538	+ 5·537	+ 5·538	+ 5·538	34·472
					34·501°

Violett.					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 12·510°	— 12·523°	— 12·515°	— 12·516°	38·820°
2.	+ 18·733	+ 18·740	+ 18·743	+ 18·739	38·793
3.	+ 6·233	+ 6·232	+ 6·235	+ 6·233	38·799
					38·804°

Aus den für eine 1 mm dicke Quarzplatte angegebenen Drehungswerten berechnet sich der den Filtern zukommende optische Schwerpunkt nach der Boltzmannschen[1]) Quarzdispersionsformel:

$$a = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

für die Gumlich[2]) die Konstanten A und B mit grosser Genauigkeit bestimmt hat:

$$A = +7{\cdot}12045,$$
$$B = +0{\cdot}146687,$$

genauere Resultate liefert nach Gumlich[3]) eine entsprechende Formel mit drei Konstanten, doch bleiben auch bei der oben angegebenen, wenn man umgekehrt aus der Wellenlänge den Drehungswinkel berechnet, die Fehler in dem hier zu untersuchenden Spektralgebiet von 666 bis 450 $\mu\mu$ in den Tausendstelgraden, also wie aus den oben angegebenen Tabellen ersichtlich, innerhalb der Ablesefehlergrenzen, es wäre also in diesem Falle unnötig, die bedeutend kompliziertere dreigliedrige Formel anzuwenden. Setzt man in der angegebenen zweigliedrigen Formel:

$$\frac{A}{\alpha} = a, \quad \text{und:} \quad \frac{B}{\alpha} = b,$$

so ist zunächst der Wert:

$$\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b} = c$$

zu bestimmen, wonach die gesuchte Wellenlänge in Milliontelmillimetern ($\mu\mu$) ausgedrückt, sich ergibt zu:

$$\lambda = 10^3 \sqrt{c}.$$

---

[1]) Pogg. Ann., Jubelband, 128, 1874.
[2]) Wied. Ann. **64**, 333 (1898).
[3]) Loc. cit.

In der folgenden Tabelle sind die Farbenfilter nunmehr mit den allein für die Resultate vorliegender Arbeit gültigen optischen Schwerpunkten angegeben, wie sie sich auf die vorher beschriebene Weise berechnen. Auch die für eine 1 mm dicke Quarzplatte bei Nernstschem Licht erhaltenen Drehungswinkel, sowie zum Vergleich auch die schon vorher erwähnten, mit der Auerschen Gasglühlichtlampe als Lichtquelle bestimmten optischen Schwerpunkte der Filter befinden sich darin.

Lichtart	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Nernstprojektionslampe	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Auerlicht	Drehung für 1 mm Quarz bei Nernstprojektionslampe
Rot	665·3	665·9	16·839°
Gelb	589·4	589	21·716
Grün	549·0	533·2—8	25·243
Hellblau	495·8	488·5	31·393
Dunkelblau	474·6	465·5	34·501
Violett	449·7	448·2	38·804

Zur Aufnahme für die zu untersuchenden Flüssigkeiten dienten ausschliesslich die sogenannten Patentröhren, bei denen ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich ist, da die entstehenden Luftblasen infolge einer Erweiterung am Ende der Röhre im Gesichtsfelde nicht wahrnehmbar werden. Hierdurch wird das Überlaufen von Flüssigkeiten vermieden, das besonders bei stark ätzenden Lösungen unangenehm und für die Metallteile der Röhre sehr nachteilig ist. Bei der weitaus grössern Zahl der Messungen wurde eine Röhre von 1 dcm Länge benutzt, nur wenn hiervon abgewichen wurde, ist dies in den Tabellen besonders vermerkt. Es war dies des öftern bei den konzentriertern Lösungen der Fall, bei denen ein 0·2 dcm Rohr zur Anwendung kam, wenn die Grösse des Drehungswinkels bei den weniger monochromatischen Filtern, Gelb und Hellblau, die Ablesung erschwerte. In einzelnen Fällen, in denen die ausserordentlich geringe Aktivität der Lösung den prozentualen allzusehr erhöhte, fand ein 2 dcm - Rohr bei der Bestimmung des Drehungswinkels Verwendung. Es wurde im Laufe der Untersuchungen darauf geachtet, dass mit ganz wenigen Ausnahmen, in denen auch die Anwendung eines 0·2 dcm-Rohres dies nicht ermöglichte, die Ablesewinkel bei gelbem Licht immer unter 3° blieben, eine Grösse, für die Landolt[1]) sogar bei weissem Licht die genaue Bestimmung für möglich hält.

Die Berechnung der spezifischen Drehung aus dem abgelesenen Drehungswinkel erfolgte nach der bekannten Gleichung:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l.c}.$$

[1]) Loc. cit. S. 377.

Es handelte sich also in jedem einzelnen Falle, da *l*, die Länge des Beobachtungsrohrs, wegen der immer konstant bleibenden Versuchstemperatur bekannt war, um die Bestimmung der Konzentration *c*. Um einen möglichst vollständigen Überblick über den Verlauf der Konzentrationskurve in den verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten, wurden mit wenigen Ausnahmen in jedem Lösungsmittel fünf verschiedene Konzentrationen untersucht, und zwar jedesmal:

50 g 12·5 g
und 2·5 g in 100 ccm
25 g 5 g.

Von diesen wurden die Konzentrationen 50 g und 5 g in 100 ccm hergestellt, während die andern durch einmalige, resp. zweimalige Verdünnung der Lösung auf die Hälfte mittels einer bei 20° geeichten 5 ccm Pipette erhalten wurden. Damit die einzelnen Resultate in den verschiedenen Lösungsmitteln direkt miteinander vergleichbar würden, war es erforderlich, dass die Konzentrationen in denselben möglichste Übereinstimmung untereinander zeigten. Es wurde dies in folgender Weise erreicht: die Lösungen wurden in 10 ccm-Messkolben hergestellt, die auf 20° geeicht waren. Die Prüfung derselben durch Auswägen mit Wasser gab immer nur einen Fehler von wenigen Hundertstel-ccm, der infolgedessen vernachlässigt werden konnte. In diesem Messkölbchen wurde nach vorheriger Wägung aus einer Bürette die 5 g und 0·5 g entsprechende Menge der ziemlich stark viskosen Ester fliessen gelassen. Durch eine zweite Wägung des gefüllten Messkölbchens wurde dann die genaue Menge der darin befindlichen aktiven Substanz ermittelt, welcher Wert allein für die Berechnung der spezifischen Drehung in Betracht kam. Hierauf wurde das Kölbchen mit dem betreffenden Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt und nach vollständiger Mischung der beiden Flüssigkeiten in die Polarisationsröhre übergeführt. Zur Herstellung der andern Konzentrationen wurden nach erfolgter Polarisation der konzentriertern Lösung 5 ccm derselben mittels Pipette in ein trockenes Messkölbchen fliessen gelassen und wiederum mit demselben Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Durch diese Art der Arbeit wurde bei grosser Materialersparnis erreicht, dass die Konzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln immer nur höchstens in der ersten Dezimale Abweichungen voneinander zeigten, denn ein genaueres Messen erlaubte die starke Viskosität der Ester nicht. Diese Methode der Verdünnung war nicht anwendbar, wenn die entstehenden Lösungen die Erscheinung der Mutarotation zeigten, denn dann dürfte wohl der Drehungswert der durch direkte Wägung hergestellten Lösung

dem andern nicht vollkommen entsprechen. In diesem Falle wurden deswegen in analoger Weise alle untersuchten Konzentrationen frisch hergestellt. Die Ablesungen wurden sämtlich in einem Raume vorgenommen, der für die Erhaltung der konstanten Temperatur von 20° besonders eingerichtet war. Vor jeder neuen Versuchsreihe und Lichtart wurde der Nullpunkt des Apparats kontrolliert, und in jedem einzelnen Falle vier bis fünf Ablesungen gemacht, von denen die in vorliegender Arbeit angegebenen Werte die Mittel sind. Mit wachsender Übung wurden die Differenzen der Einzelablesungen, die natürlich auch von der Lichtart und der Grösse des Drehungswinkels abhängig waren, immer geringer und betrugen in der letzten Periode der Arbeit selten mehr als 0·02°. Bei allen Lösungsmitteln wurde ausserdem die Drehung einer der untersuchten Konzentrationen am auf die Mischung folgenden Tage, also nach Ablauf von ungefähr 24 Stunden, nochmals kontrolliert, um festzustellen, ob eine Drehungsänderung mit der Zeit zu verzeichnen war.

Die für die Untersuchungen verwandten aktiven Körper, wie auch der grösste Teil der Lösungsmittel, wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und stellen die reinsten im Handel erhältlichen Präparate dar, nur wenn der Ursprungsort der Präparate ein anderer ist, wird dies in den einzelnen Fällen besonders angegeben.

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des äpfelsauren Dimethyls.

I. Rotationsdispersion der reinen aktiven Körper.

Für alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Untersuchungen diente als aktive Lösungskomponente das *l*-äpfelsaure Dimethyl in einzelnen, besonders interessanten Fällen wurde auch das *d*-weinsaure Diäthyl zum Vergleich herangezogen. Es wurde zunächst für diese beiden Verbindungen, die beide vollkommen farblose, ziemlich stark viskose Flüssigkeiten darstellen, die Rotationsdispersion bestimmt[1]), und zwar geschah dies aus den vorher erwähnten Gründen im 0·2 dcm-Rohr. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je acht Ablesungen.

l-äpfelsaures Dimethyl, $CO_2CH_3 . CHOH . CH_2 . CO_2CH_3$,

spez. Gewicht $d^{20°}_{4°} = 1·22263$.

	r	*g*	*gr*	*hbl*	*dkbl*	*v*	*l*
α	—1·38°	—1·57°	—1·85°	—2·19°	—2·32°	—2·41°	0·2
[α]	—5·62	—6·42	—7·57	—8·96	—9·49	—9·86	—

[1]) Anschütz und Reitter: Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 495 (1895). — Th. Purdie und Williamson: Journ. Chem. Soc. **69**, 818, 1896. — Walden: Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

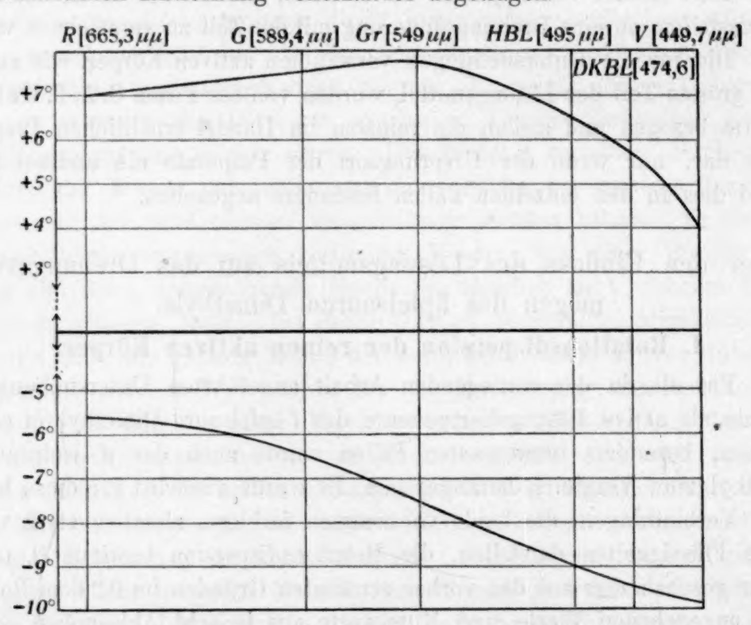
d-weinsaures Diäthyl, $CO_2C_2H_5 . CHOH . CHOH . CO_2C_2H_5$,

spez. Gewicht $d^{20^\circ}_{4^\circ} = 1{\cdot}20156$.

	r	*g*	*gr*	*hbl*	*dkbl*	*v*	*l*
α	+ 1·69°	+ 1·82°	+ 1·87°	+ 1·57°	+ 1·39°	+ 0·96°	0·2
$[\alpha]$	+ 7·01	+ 7·58	+ 7·77	+ 6·54	+ 5·77	+ 3·98	—

In allen Teilen der folgenden Arbeit bedeutet α den direkt gefundenen Drehungswinkel, $[\alpha]$ die daraus mit Hilfe der erwähnten Formel berechnete spezifische Drehung, *c* gibt die Konzentration, d. h. die Anzahl Gramme in 100 ccm und *l* die Länge des Beobachtungsrohrs an.

Ein anschaulicheres Bild von der Drehungsgrösse und Rotationsdispersion der Ester gibt die graphische Darstellung auf folgendem Kurvenblatt: auf der Ordinatenachse sind die Drehungswinkel, auf der Abszissenachse die Farbenfilter in der ihren optischen Schwerpunkten zukommenden Entfernung voneinander abgetragen.



Rotationsdispersion des *d*-weinsauren Diäthyls und *l*-äpfelsauren Dimethyls.

Fig. 1.

Im Laufe der Untersuchungen wurde die Dispersion des Äpfelsäureesters öfters kontrolliert, doch war keine Änderung seiner Drehungsgrösse wahrnehmbar, wodurch sich Reitters[1]) Angabe über seine optische Beständigkeit bestätigte. Auch noch aus einem andern Grunde

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 136 (1901).

war seine Verwendung von Vorteil. Seine Dispersionskurve zeigt nämlich im Gegensatz zu der des Weinsäureesters einen normalen Verlauf. Dies wies von vornherein darauf hin, dass man in bezug auf die Rotationsdispersion in den verschiedenen Lösungsmitteln einfachere Verhältnisse erwarten durfte, als beim Weinsäureester, was für die Auffindung von Gesetzmässigkeiten von grosser Bedeutung sein musste.

II. Rotationsdispersion in Lösungsmitteln.

Bei der Wahl der Lösungsmittel war die Absicht massgebend, einen möglichst vollständigen Überblick über die ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der geeigneten Solvenzien zu geben. Es wurden deswegen auch zum ersten Male die wenigen anorganischen Flüssigkeiten in den Kreis der Untersuchungen gezogen, soweit sie nicht unter Bildung fester Reaktionsprodukte auf den Ester einwirkten oder durch allzu starke Färbung die Polarisierung der Lösung unmöglich machten. Was nun die verwandten organischen Lösungsmittel angeht, so wurden aus allen Klassen der organischen Flüssigkeiten Beispiele herangezogen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren und Ester, sowie auch halogen-, schwefel- und stickstoffhaltige Derivate derselben. Innerhalb dieser Gruppen kam es darauf an, Reihen als Lösungsmittel zu verwenden, in denen von Verbindung zu Verbindung eine bestimmte Eigenschaft gesteigert wurde, z. B. die Anzahl der Chloratome, der Hydroxyl- und Methyl- und ähnlicher Gruppen, denn nur auf eine solche Weise konnte ein für diese Gruppen charakteristischer Einfluss sichtbar werden. Verschiedene andere Lösungsmittel dienten wiederum dem Zweck, zu illustrieren, wie die Wirkung solcher Gruppen, z. B. der Hydroxyl- und der Aminogruppe, abgeschwächt wurde, wenn man sie durch Alkyl- oder andere Radikale verschloss. Unter diesen Gesichtspunkten soll nun in folgendem das Material der Arbeit zusammengestellt werden.

1. Organische Lösungsmittel.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol[1]), Toluol, *m*-Xylol, *p*-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol.

c (angenähert)	Lichtart	Benzol		Toluol		*m*. Xylol		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	—0·47	—4·65	—0·46	—4·58	—0·46	—4·59	0·2
	g	—0·51	—5·04	—0·50	—4·98	—0·52	—5·19	
	gr	—0·54	—5·34	—0·51	—5·18	—0·61	—6·09	
	hbl	—0·65	—6·42	—0·53	—5·28	—0·70	—6·99	
	dkbl	—0·68	—6·72	—0·57	—5·67	—0·73	—7·29	
	v	—0·72	—7·12	—0·62	—6·17	—0·77	—7·69	

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 45 (1906).

c (angenähert)	Lichtart	Benzol α	Benzol [α]	Toluol α	Toluol [α]	m. Xylol α	m. Xylol [α]	l in dcm
	r	— 0·98	— 3·87	— 0·96	— 3·82	— 0·97	— 3·87	
	g	— 1·07	— 4·23	— 1·05	— 4·18	— 1·12	— 4·47	
25	*gr*	— 1·15	— 4·55	— 1·07	— 4·26	— 1·22	— 4·87	
	hbl	— 1·22	— 4·82	— 1·18	— 4·70	— 1·32	— 5·27	
	dkbl	— 1·26	— 4·98	— 1·17	— 4·66	— 1·37	— 5·47	
	r	— 0·34	— 2·69	— 0·28	— 2·23	— 0·30	— 2·40	
	g	— 0·44	— 3·48	— 0·34	— 2·71	— 0·37	— 2·95	
12·5	*gr*	— 0·49	— 3·87	— 0·36	— 2·87	— 0·41	— 3·27	
	hbl	— 0·45	— 3·56	— 0·38	— 3·03	— 0·43	— 3·43	
	dkbl	— 0·40	— 3·16	— 0·31	— 2·47	— 0·45	— 3·59	
	r	— 0·12	— 2·38	— 0·09	— 1·76	— 0·10	— 2·11	
	g	— 0·14	— 2·78	— 0·04	— 0·78	— 0·13	— 2·75	
5	*gr*	— 0·11	— 2·18	0·00	0·00	— 0·11	— 2·11	
	hbl	— 0·09	— 1·79	+ 0·04	+ 0·78	— 0·07	— 1·48	
	dkbl	— 0·07	— 1·39	+ 0·07	+ 1·37	— 0·05	— 1·06	
	v	— 0·05	— 0·99	+ 0·10	+ 1·95	— 0·02	— 0·42	
	r	— 0·02	— 0·79	— 0·03	— 1·17	— 0·04	— 1·69	
	g	— 0·01	— 0·40	— 0·01	— 0·39	— 0·05	— 2·11	
2·5	*gr*	0·00	0·00	0·00	0·00	— 0·04	— 1·69	
	hbl	+ 0·01	+ 0·40	+ 0·03	+ 1·17	— 0·03	— 1·27	
	dkbl	+ 0·02	+ 0·79	+ 0·05	+ 1·95	— 0·02	— 0·84	

c angenähert	Lichtart	p. Xylol α	p. Xylol [α]	Mesitylen α	Mesitylen [α]	Pseudocumol α	Pseudocumol [α]	l in dcm
	r	— 0·45	— 4·48					
	g	— 0·50	— 4·98					
50	*gr*	— 0·56	— 5·58					0·2
	hbl	— 0·65	— 6·47					
	dkbl	— 0·67	— 6·67					
	v	— 0·70	— 6·97					
	r	— 0·95	— 3·78					
	g	— 1·09	— 4·34					
25	*gr*	— 1·18	— 4·70					
	hbl	— 1·27	— 5·06					
	dkbl	— 1·30	— 5·18					
	r	— 0·35	— 2·79					
	g	— 0·37	— 2·95					
12·5	*gr*	— 0·38	— 3·03					
	hbl	— 0·39	— 3·11					
	dkbl	— 0·41	— 3·27					
	r	— 0·13	— 2·68	— 0·23	— 4·68	— 0·19	— 3·92	
	g	— 0·14	— 2·88	— 0·26	— 5·29	— 0·18	— 3·72	
5	*gr*	— 0·15	— 3·09	— 0·30	— 6·11	— 0·14	— 2·89	
	hbl	— 0·15	— 3·09	— 0·33	— 6·72	— 0·10	— 2·06	
	dkbl	— 0·12	— 2·47	— 0·35	— 7·13	— 0·09	— 1·86	
	v	— 0·10	— 2·06	— 0·37	— 7·53	— 0·07	— 1·45	
	r	— 0·06	— 2·47	— 0·08	— 3·26	— 0·07	— 2·89	
	g	— 0·07	— 2·88	— 0·09	— 3·67	— 0·03	— 1·24	
2·5	*gr*	— 0·07	— 2·88	— 0·11	— 4·48	0·00	0·00	
	hbl	— 0·05	— 2·06	— 0·08	— 3·26	0·00	0·00	
	dkbl	— 0·04	— 1·65	— 0·06	— 2·44	+ 0·01	+ 0·41	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Benzol	Toluol	*m*-Xylol	*p*-Xylol	Mesitylen	Pseudocumol
50·590	50·234	50·097	50·221	4·911	4·843
25·295	25·117	25·0485	25·1105	2·4555	2·4215
12·6475	12·5585	12·5243	12·5553		
5·039	5·127	4·735	4·856		
2·5195	2·5635	2·3675	2·428		

Wie die vorstehenden Tabellen zeigen, waren es nur aromatische Kohlenwasserstoffe, die eine Verwendung als Lösungsmittel fanden, weil die Versuche mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe, wie z. B. mit Heptan ergebnislos blieben, da der Ester sich in diesem nicht löste. Auch die Löslichkeit in den beiden zuletzt angeführten aromatischen Kohlenwasserstoffen war so gering, dass nur die beiden schwächsten Konzentrationen der sonst angestellten Versuchsreihe hergestellt werden konnten, im Mesitylen wurde auch diese Konzentration nur durch Zugabe zweier Tropfen Alkohol ermöglicht, was auf die Drehungsgrösse wohl keinen erheblichen Einfluss gehabt haben kann.

Übersieht man das Zahlenmaterial der Tabellen, so kann man als gemeinsam all diesen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine gewisse Tendenz zuschreiben, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren, in das positive Gebiet überzuführen. Bei den Lösungen in Toluol und Pseudocumol werden in den schwächsten Konzentrationen, die für den Einfluss des Lösungsmittels besonders charakteristisch sein müssen, tatsächlich auch positive Werte erreicht. Durchweg aber spricht sich diese Tendenz in der Abschwächung der Linksdrehung des reinen Esters aus und vielleicht noch deutlicher in der überall eintretenden anomalen Rotationsdispersion, die uns ein Zeichen dafür ist, dass in jedem Falle ein Übergang der fallenden negativen Dispersionskurve in die normalerweise steigende, positive stattfindet, ein Vorgang, der noch an zahlreichen Beispielen vorliegender Arbeit eine Stütze finden soll, Die Einführung einer Methylgruppe in das Lösungsmittel scheint die Tendenz zur Drehungsumkehr zu verstärken, während die weitere Substituierung wieder abschwächend wirkt. Es lässt sich im allgemeinen im Hinblick auf die Stärke dieser Tendenz die Reihe aufstellen:

Benzol $\rightarrow$ Toluol $\leftarrow$ Xylole $\leftarrow$ Mesitylen.

Nicht ganz analog liegen die Verhältnisse beim Weinsäurediäthylester, bei dem auch die weitere Substituierung diese Tendenz zu verstärken scheint[1]).

[1]) Patterson, Journ. of chem. Society **81,** 1097 (1902); Rothgiesser, loc. cit. S. 39.

Interessant ist auch ein Vergleich der Stellungsisomeren, denn auch dieser geringfügige Unterschied im Lösungsmittel spricht sich in dem Einfluss auf die Drehungsgrösse aus. So zeigt das *p*-Xylol und noch deutlicher das Mesitylen im allgemeinen eine schwächere Tendenz zur Drehungsumkehr als die entsprechenden Isomeren.

Die Konzentrationskurven der Lösungen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen sind in allen Fällen normal: sie nähern sich mit steigender Konzentration der Drehung des reinen Esters und mit fallender dem dem Lösungsmittel zukommenden Inaktivitätspunkt.

Alkohole:

Methylalkohol[1]), **Äthylalkohol**, **Propylalkohol**, **Isobutylalkohol**, **Benzylalkohol**, **Glykol**[2]), **Glycerin**.

c angenähert	Lichtart	Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol		l in dcm
		α	[α]	α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 0·63	— 6·30	— 0·71	— 7·04	— 0·70	— 7·07	0·2
	g	— 0·71	— 7·10	— 0·77	— 7·64	— 0·74	— 7·44	
	gr	— 0·85	— 8·51	— 0·86	— 8·53	— 0·87	— 8·79	
	hbl	— 1·07	— 10·71	— 0·97	— 9·62	— 1·04	— 10·51	
	dkbl	— 1·16	— 11·61	— 1·17	— 11·61	— 1·13	— 11·42	
	v	— 1·19	— 11·91	— 1·33	— 13·19	— 1·18	— 11·88	
25	*r*	— 1·62	— 6·48	— 1·89	— 7·50	— 1·71	— 6·91	
	g	— 1·87	— 7·48	— 2·27	— 9·01	— 1·85	— 7·48	
	gr	— 2·23	— 8·93	— 2·68	— 10·64	— 2·08	— 8·41	
	hbl	— 2·70	— 10·81	— 3·16	— 12·54	— 2·50	— 10·10	
	dkbl	— 2·82	— 11·29	— 3·46	— 13·73	— 2·67	— 10·79	
12·5	*r*	— 0·85	— 6·80	— 0·95	— 7·54	— 0·90	— 7·27	
	g	— 0·97	— 7·76	— 1·15	— 9·13	— 1·01	— 8·16	
	gr	— 1·09	— 8·73	— 1·35	— 10·71	— 1·22	— 9·86	
	hbl	— 1·29	— 10·33	— 1·61	— 12·78	— 1·52	— 12·29	
	dkbl	— 1·36	— 10·89	— 1·75	— 13·89	— 1·62	— 13·09	
5	*r*	— 0·36	— 7·42	— 0·39	— 7·98	— 0·30	— 5·75	
	g	— 0·39	— 8·03	— 0·48	— 9·83	— 0·35	— 6·71	
	gr	— 0·42	— 8·65	— 0·53	— 10·85	— 0·37	— 7·10	
	hbl	— 0·47	— 9·68	— 0·58	— 11·87	— 0·49	— 9·40	
	dkbl	— 0·49	— 10·09	— 0·61	— 12·49	— 0·54	— 10·36	
	v	— 0·51	— 10·51	— 0·63	— 12·90	— 0·57	— 10·93	
2·5	*r*	— 0·23	— 9·27	— 0·21	— 8·15	— 0·21	— 8·47	
	g	— 0·23	— 9·27	— 0·26	— 10·09	— 0·24	— 9·68	
	gr	— 0·23	— 9·27	— 0·27	— 10·47	— 0·27	— 10·89	
	hbl	— 0·23	— 9·27	— 0·29	— 11·25	— 0·29	— 11·70	
	dkbl	— 0·23	— 9·27	— 0·31	— 12·02	— 0·35	— 14·12	

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386 (1905).

[2]) Dargestellt nach E. Fischer: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl., S. 30.

c angenähert	Lichtart	Isobutylalkohol α	Isobutylalkohol [α]	Glykol α	Glykol [α]	Glycerin α	Glycerin [α]	l in dcm
50	r	— 0·56	— 5·57	— 0·49	— 4·90	— 0·39	— 3·91	0·2
	g	— 0·67	— 6·67	— 0·59	— 5·90	— 0·47	— 4·71	
	gr	— 0·77	— 7·66	— 0·64	— 6·40	— 0·55	— 5·52	
	hbl	— 0·88	— 8·76	— 0·69	— 6·90	— 0·60	— 6·02	
	dkbl	— 1·01	— 10·05	— 0·72	— 7·20	— 0·58	— 5·82	
	v	— 1·05	— 10·41	— 0·76	— 7·60	— 0·54	— 5·42	
25	r	— 1·58	— 6·29	— 1·05	— 4·20	— 0·64	— 2·57	
	g	— 1·81	— 7·20	— 1·25	— 5·00	— 0·74	— 2·97	
	gr	— 2·13	— 8·48	— 1·41	— 5·64	— 0·80	— 3·21	
	hbl	— 2·49	— 9·91	— 1·62	— 6·48	— 0·80	— 3·21	
	dkbl	— 2·73	— 10·86	— 1·61	— 6·44	— 0·73	— 2·93	
12·5	r	— 0·74	— 5·89	— 0·51	— 4·08	— 0·31	— 2·49	
	g	— 0·89	— 7·08	— 0·60	— 4·80	— 0·31	— 2·49	
	gr	— 1·04	— 8·28	— 0·64	— 5·12	— 0·26	— 2·09	
	hbl	— 1·21	— 9·63	— 0·64	— 5·12	— 0·18	— 1·44	
	dkbl	— 1·37	— 10·90	— 0·61	— 4·88	+ 0·03	+ 0·24	
5	r	— 0·15	— 2·99	— 0·18	— 3·62	— 0·12	— 2·42	
	g	— 0·16	— 3·19	— 0·21	— 4·22	— 0·10	— 2·02	
	gr	— 0·17	— 3·39	— 0·22	— 4·42	— 0·07	— 1·41	
	hbl	— 0·18	— 3·59	— 0·21	— 4·22	— 0·00	— 0·00	
	dkbl	— 0·16	— 3·19	— 0·19	— 3·82	+ 0·02	+ 0·40	
	v	— 0·14	— 2·79	— 0·17	— 3·42	+ 0·07	+ 1·41	
2·5	r	— 0·05	— 1·97	— 0·08	— 3·22	— 0·05	— 2·02	
	g	— 0·07	— 2·76	— 0·10	— 4·02	— 0·02	— 0·81	
	gr	— 0·07	— 2·76	— 0·09	— 3·62	+ 0·05	+ 2·02	
	hbl	— 0·06	— 2·36	— 0·07	— 2·81	+ 0·08	+ 3·23	
	dkbl	— 0·05	— 1·97	— 0·06	— 2·41	+ 0·09	+ 3·63	

c angenähert	Lichtart	Benzylalkohol α	Benzylalkohol [α]	l
50	r	— 0·66	— 6·60	0·2
	g	— 0·93	— 9·30	
	gr	— 1·08	— 10·81	
	hbl	— 1·19	— 11·91	
	dkbl	— 1·25	— 12·51	
	v	— 1·34	— 13·41	
25	r	— 2·07	— 8·28	
	g	— 2·52	— 10·09	
	gr	— 3·11	— 12·45	
	hbl	— 3·77	— 15·09	
	dkbl	— 3·90	— 15·61	
12·5	r	— 1·13	— 9·04	
	g	— 1·44	— 11·53	
	gr	— 1·64	— 13·13	
	hbl	— 2·06	— 16·49	
	dkbl	— 2·21	— 17·69	

c angenähert	Lichtart	Benzylalkohol α	Benzylalkohol [α]
5	r	— 0·54	— 10·56
	g	— 0·60	— 11·74
	gr	— 0·69	— 13·50
	hbl	— 0·87	— 17·02
	dkbl	— 0·92	— 18·00
	v	— 1·00	— 19·76
2·5	r	— 0·28	— 10·95
	g	— 0·31	— 12·13
	gr	— 0·36	— 14·08
	hbl	— 0·46	— 18·00
	dkbl	— 0·51	— 19·95

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Propyl-alkohol	Isobutyl-alkohol	Glykol	Glycerin	Benzyl-alkohol
49·970	50·399	49·488	50·238	49·976	49·844	49·974
24·985	25·1995	24·744	25·129	24·988	24·922	24·987
12·4925	12·5998	12·372	12·5645	12·494	12·461	12·4935
4·854	4·885	5·213	5·019	4·975	4·960	5·112
2·482	2·578	2·4785	2·538	2·4875	2·480	2·556

Der Einfluss der Alkohole auf das Drehungsvermögen des Esters ist im allgemeinen ziemlich gering, die spezifischen Drehungen kommen der des reinen Esters nahe. Erst bei dem höchsten hier untersuchten Homologen, dem Isobutylalkohol, scheint der schon vorher bei den Kohlenwasserstoffen bemerkbare Einfluss der Methylgruppen in den charakteristischen schwächern Konzentrationen auch bezüglich der Rotationsdispersion zum Ausdruck zu kommen. Eine stärkere Drehungsbeeinflussung, eine Erhöhung der Linksdrehung des reinen Esters bewirkt im Gegensatz hierzu der aromatische Alkohol.

Beim Übergang zum zwei- und dreiwertigen Alkohol in der Verwendung als Lösungsmittel macht sich eine Änderung des Drehungsvermögens bemerkbar, die sich in analogen Fällen durch das ganze Material der Arbeit zieht. Es ist dies der Einfluss der Hydroxylgruppe des Lösungsmittels, die eine deutlich ausgesprochene Tendenz besitzt, die Linksdrehung des Esters abzuschwächen und in das positive Gebiet überzuführen. In beiden Fällen spricht sich dies wiederum charakteristisch in der Verschiebung des Maximums der Dispersionskurve aus, das mit fallender Konzentration vom Blau nach Rot wandert und so allmählich die fallende, negative Dispersionskurve in eine steigende, positive überführt. Beim Glykol beginnt die Anomalie in der Konzentration 25, bei dem eine Hydroxylgruppe mehr enthaltenden Glycerin bereits in der Konzentration 50. Die Verstärkung der Tendenz zur Drehungsumkehr im Glycerin spricht sich deutlich auch in den tatsächlich positiven Werten der schwächern Konzentration, sowie auch in der schon bei der Konzentration 12·5 vollkommen steigenden Dispersionskurve aus.

Interessante Verhältnisse in bezug auf die Rotationsdispersion zeigt auch die Lösung des Esters in Methylalkohol: mit fallender Konzentration nimmt auch der Einfluss der Lichtart ab und führt in der schwächsten zur vollkommenen Unempfindlichkeit gegen diese, zu dem seltenen Fall der Achromasie.

Äther.

Äthyläther und Anisol.

c angenähert	Lichtart	Äthyläther α	Äthyläther [α]	Anisol α	Anisol [α]
50	*r*	— 3·32	— 6·61	— 2·30	— 4·54
	g	— 4·14	— 8·24	— 2·71	— 5·35
	gr	— 4·95	— 9·85	— 3·16	— 6·24
	hbl	— 5·78	— 11·51	— 3·50	— 6·91
	dkbl	— 6·15	— 12·24	— 3·65	— 7·21
	v	— 6·45	— 12·84	— 3·70	— 7·31
25	*r*	— 1·89	— 7·53	— 0·93	— 3·67
	g	— 2·40	— 9·56	— 1·08	— 4·27
	gr	— 2·76	— 10·99	— 1·14	— 4·50
	hbl	— 3·25	— 12·94	— 1·20	— 4·74
	dkbl	— 3·48	— 13·86	— 1·22	— 4·82
12·5	*r*	— 1·07	— 8·52	— 0·33	— 2·61
	g	— 1·33	— 10·59	— 0·38	— 3·00
	gr	— 1·52	— 12·10	— 0·41	— 3·24
	hbl	— 1·76	— 14·01	— 0·37	— 2·92
	dkbl	— 1·90	— 15·13	— 0·29	— 2·29
5	*r*	— 0·45	— 8·63	— 0·07	— 1·43
	g	— 0·52	— 9·97	— 0·08	— 1·63
	gr	— 0·60	— 11·50	— 0·08	— 1·63
	hbl	— 0·68	— 13·04	— 0·07	— 1·43
	dkbl	— 0·75	— 14·38	— 0·05	— 1·02
	v	— 0·84	— 16·10	— 0·01	— 0·20
2·5	*r*	— 0·22	— 8·44	— 0·03	— 1·22
	g	— 0·26	— 9·97	— 0·03	— 1·22
	gr	— 0·30	— 11·50	— 0·02	— 0·82
	hbl	— 0·34	— 13·04	— 0·01	— 0·41
	dkbl	— 0·37	— 14·27	0·00	0·00

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Äthyläther	Anisol
50·232	50·639
25·116	25·3195
12·558	12·6598
5·216	4·907
2·608	2·4535

Im Anschluss an die Alkohole wurde auch ein rein aliphatischer und ein gemischter Äther in den Kreis der Untersuchungen gezogen Der aliphatische zeigt besonders in den schwächern Konzentrationen eine deutliche Erhöhung der Linksdrehung des Esters und verhält sich sonst in bezug auf Rotationsdispersion und Konzentration normal. Da-

gegen besteht bei dem gemischten Äther die deutliche Tendenz zur Drehungsumkehr. Die Linksdrehung des Esters wird abgeschwächt, die Dispersionskurve wird bereits bei der Konzentration 12·5 anomal und wird, obwohl sie sich noch immer auf negativem Gebiet bewegt, in der schwächsten Konzentration fast vollkommen steigend.

Aldehyde.

Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd[1].

c angenähert	Lichtart	Formaldehyd		Acetaldehyd		Paraldehyd		*l* in dcm
		α	[α]	α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 1·26	— 12·58	— 1·78	— 17·60	— 0·51	— 5·10	0·2
	g	— 1·61	— 16·07	— 2·06	— 20·37	— 0·58	— 5·80	
	gr	— 1·87	— 18·66	— 2·53	— 25·01	— 0·64	— 6·40	
	hbl	— 2·36	— 23·55	— 3·14	— 31·04	— 0·71	— 7·10	
	dkbl	— 2·50	— 24·95	— 3·48	— 34·40	— 0·73	— 7·29	
	v	— 2·77	— 27·65	— 3·77	— 37·27	— 0·75	— 7·49	
				l = 0·2				
25	*r*	— 1·51	— 6·03	— 0·97	— 19·18	— 1·18	— 4·72	
	g	— 2·02	— 8·06	— 1·15	— 22·74	— 1·26	— 5·04	
	gr	— 2·68	— 10·70	— 1·43	— 28·27	— 1·49	— 5·96	
	hbl	— 3·51	— 14·01	— 1·75	— 34·60	— 1·68	— 6·72	
	dkbl	— 4·12	— 16·45	— 1·97	— 38·95	— 1·70	— 6·80	
12·5	*r*	— 1·72	— 13·73	— 2·82	— 22·30	— 0·48	— 3·84	
	g	— 2·04	— 16·29	— 3·64	— 28·79	— 0·55	— 4·40	
	gr	— 2·45	— 19·56	— 4·11	— 32·51	— 0·61	— 4·88	
	hbl	— 3·00	— 23·95	— 5·00	— 39·54	— 0·62	— 4·96	
	dklb	— 3·30	— 26·35	— 5·49	— 43·42	— 0·63	— 5·04	
5	*r*	— 0·22	— 4·37	— 0·61	— 12·48	— 0·10	— 2·03	
	g	— 0·34	— 6·76	— 0·82	— 16·77	— 0·12	— 2·44	
	gr	— 0·35	— 6·96	— 1·17	— 23·93	— 0·14	— 2·84	
	hbl	— 0·59	— 11·73	— 1·54	— 31·50	— 0·15	— 3·04	
	dkbl	— 0·66	— 13·12	— 1·98	— 40·50	— 0·14	— 2·84	
	v	— 0·70	— 13·92	— 2·16	— 44·18	— 0·13	— 2·64	
2·5	*r*	— 0·17	— 6·76	— 0·58	— 23·73	— 0·04	— 1·62	
	g	— 0·22	— 8·75	— 0·67	— 27·41	— 0·02	— 0·81	
	gr	— 0·28	— 11·13	— 0·74	— 30·27	0·00	0·00	
	hbl	— 0·30	— 11·93	— 0·90	— 36·82	+ 0·02	+ 0·81	
	dkbl	— 0·40	— 15·90	— 0·96	— 39·27	+ 0·04	+ 1·62	

c angenähert	Lichtart	Benzaldehyd		Salicylaldehyd		Anisaldehyd		*l*
		α	[α]	α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 0·78	— 7·81	— 0·62	— 6·21	— 0·72	— 7·20	0·2
	g	— 0·87	— 8·71	— 0·63	— 6·31	— 0·84	— 8·41	
	gr	— 1·01	— 10·11	— 0·75	— 7·51	— 0·93	— 9·31	
	hbl	— 1·17	— 11·71	— 0·92	— 9·21	— 1·17	— 11·71	
	dkbl	— 1·27	— 12·72	— 0·96	— 9·61	— 1·30	— 13·01	
	v	— 1·32	— 13·22	— 1·03	— 10·32	— 1·35	— 13·51	

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

c angenähert	Licht-art	Benzaldehyd *α*	Benzaldehyd [*α*]	Salicylaldehyd *α*	Salicylaldehyd [*α*]	Anisaldehyd *α*	Anisaldehyd [*α*]	*l*
25	*r*	— 2·11	— 8·45	— 1·46	— 5·85	— 2·36	— 9·45	
	g	— 2·47	— 9·89	— 1·69	— 6·77	— 2·96	— 11·85	
	gr	— 3·01	— 12·05	— 2·16	— 8·65	— 3·41	— 13·65	
	hbl	— 3·64	— 14·58	— 2·68	— 10·74	— 4·23	— 16·93	
	dkbl	— 4·00	— 16·02	— 3·03	— 12·14	— 4·64	— 18·57	
12·5	*r*	— 1·21	— 9·69	— 0·72	— 5·77	— 1·41	— 11·29	
	g	— 1·45	— 11·61	— 1·06	— 8·49	— 1·75	— 14·01	
	gr	— 1·73	— 13·86	— 1·23	— 9·86	— 2·09	— 16·73	
	hbl	— 2·16	— 17·30	— 1·46	— 11·70	— 2·56	— 20·49	
	dkbl	— 2·30	— 18·42	— 1·68	— 13·46	— 2·82	— 22·57	
5	*r*	— 0·50	— 9·74	— 0·27	— 5·44	— 0·56	— 11·45	
	g	— 0·60	— 11·69	— 0·36	— 7·25	— 0·70	— 14·31	
	gr	— 0·72	— 14·03	— 0·45	— 9·06	— 0·83	— 16·97	
	hbl	— 0·90	— 17·54	— 0·54	— 10·88	— 1·17	— 23·92	
	dkbl	— 1·00	— 19·49	— 0·64	— 12·89	— 1·30	— 26·58	
	v	— 1·13	— 22·02	—	—	— 1·41	— 28·83	
2·5	*r*	— 0·23	— 8·97	— 0·13	— 5·24	— 0·25	— 10·22	
	g	— 0·27	— 10·52	— 0·15	— 6·04	— 0·29	— 11·86	
	gr	— 0·35	— 13·64	— 0·18	— 7·25	— 0·32	— 13·09	
	hbl	— 0·43	— 16·76	— 0·20	— 8·06	— 0·46	— 18·81	
	dkbl	— 0·46	— 17·93	— 0·27	— 10·88	— 0·52	— 21·26	

c angenähert	Lichtart	Zimtaldehyd *α*	Zimtaldehyd [*α*]	*c* angenähert	Zimtaldehyd *α*	Zimtaldehyd [*α*]
50	*r*	— 0·67	— 6·70	1·2	— 0·19	— 7·82
	g	— 0·79	— 7·90		— 0·22	— 9·05
	gr	— 0·87	— 8·70		— 0·25	— 10·28 ?
	hbl	— 1·05	— 10·50		— 0·29	— 11·93
	dkbl	— 1·14	— 11·40		— 0·31	— 12·75
l = 0·2 dcm	*v*	— 1·17	— 11·70	*l* = 2 dcm	—	—
25	*r*	— 1·69	— 6·76	0·6	— 0·07	— 5·76
	g	— 1·99	— 7·96		— 0·08	— 6·58
	gr	— 2·31	— 9·24		— 0·09	— 7·40 ?
	hbl	— 2·83	— 11·32		— 0·14	— 11·52
	dkbl	— 3·07	— 12·28	*l* = 2 dcm	— 0·15	— 12·34
12·5	*r*	— 0·82	— 6·56	0·3	— 0·02	— 3·29
	g	— 1·01	— 8·08		— 0·03	— 4·94
	gr	— 1·08	— 8·64		— 0·04	— 6·58 ?
	hbl	— 1·38	— 11·04		— 0·06	— 9·87
	dkbl	— 1·46	— 11·68	*l* = 2 dcm	— 0·06	— 9·87
5	*r*	— 0·19	— 3·73			
	g	— 0·27	— 5·30			
	gr	— 0·33	— 6·47			
	hbl	— 0·55	— 10·79			
	dkbl	— 0·58	— 11·38			
	v	— 0·63	— 12·36			
2·5	*r*	— 0·09	— 3·53			
	g	— 0·13	— 5·10			
	gr	— 0·16	— 6·28			
	hbl	— 0·20	— 7·85			
	dkbl	— 0·21	— 8·24			

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Form-aldehyd	Acet-aldehyd	Par-aldehyd	Benz-aldehyd	Salicyl-aldehyd	Anis-aldehyd	Zimt-aldehyd
50·096	50·576	50·035	49·938	49·922	49·968	50·019
25·048	25·288	25·0175	24·969	24·961	24·984	25·0095
12·524	12·644	12·5088	12·4845	12·4805	12·492	12·5048
5·030	4·889	4·927	5·131	4·965	4·891	5·098
2·515	2·4445	2·4635	2·5655	2·4825	2·4455	2·549
						1·2155
						0·60775
						0·30388

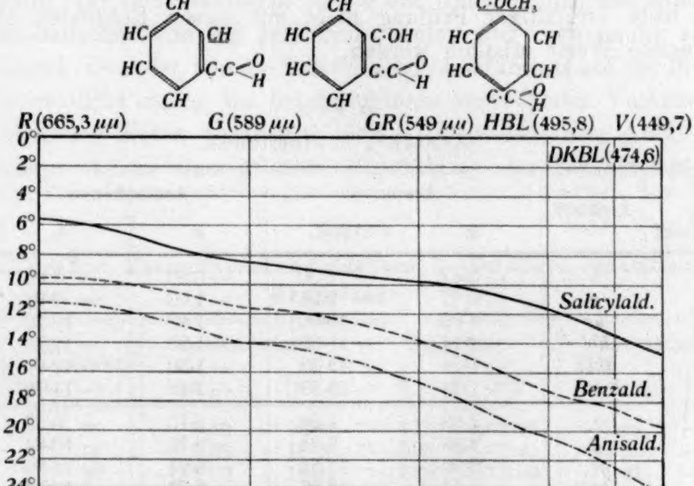
Die beiden aliphatischen Aldehyde, Acetaldehyd und Formaldehyd bewirken eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters. Der bei der Versuchstemperatur gasförmige Formaldehyd konnte als Lösungsmittel nur in Form einer Lösung desselben Verwendung finden, es wurde eine ca. 35 °/$_0$ige Lösung desselben in Wasser benutzt. Es sind deswegen die damit erhaltenen Resultate mit allen übrigen Werten der Arbeit, die sich immer nur auf das reine Lösungsmittel beziehen, nicht direkt vergleichbar; auffallend ist bei diesen beiden Lösungsmitteln die Unregelmässigkeit der Konzentrationskurve, die übereinstimmend bei den Konzentrationen 25 und 2·5 eine Abnahme zeigt. Doch soll von einer eingehendern Besprechung dieser Verhältnisse wegen der erwähnten, nicht direkten Vergleichbarkeit der Resultate abgesehen werden. Vollkommen anders verhält sich in der Beeinflussung der Drehungsgrösse der Paraldehyd $(CH_3CHO)_3$, das polymere Produkt des Acetaldehyds. Es war dies von vornherein zu erwarten, denn dieser Verbindung fehlt nach der ihr zugeschriebenen Konstitution die charakteristische Aldehydgruppe, der wahrscheinlich die bei den aliphatischen Aldehyden beobachtete hohe Drehungssteigerung zukommt. Es zeigt diese Verbindung sogar eine Tendenz zur Drehungsumkehr, die sich in den positiven Werten der schwächsten Konzentration deutlich ausspricht.

Geringer ist der Einfluss der aromatischen Aldehyde. Namentlich zeigt der Benzaldehyd eine wenn auch deutliche, so doch im Verhältnis zu der beim Weinsäurediäthylester[1]) beobachteten ziemlich geringe Beeinflussung der Drehungsgrösse. Die Rotationsdispersion des Esters erfährt in dem stark lichtbrechenden Medium, namentlich in den schwächern Konzentrationen, eine bedeutende Verstärkung. Die mit dem Salicyl- und Anisaldehyd angestellten Versuchsreihen dienten der Prüfung eines charakteristischen Einflusses, der zum ersten Male bei

[1]) Rothgiesser, loc. cit. S. 41.

der Untersuchung der Alkohole sich bemerkbar machte und an dieser Stelle erwähnt wird. Es ist dies die Tendenz zur Drehungsumkehr, die eintritt, wenn eine Hydroxylgruppe in das Molekül des Lösungsmittels eingeführt wird. Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob dieser Einfluss tatsächlich für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe charakteristisch ist, wurde versucht, die Hydroxylgruppe durch Verschluss mit einer Alkylgruppe unwirksam zu machen; erreicht ist dies beim Anisaldehyd, der allerdings auch in bezug auf die Stellung der Gruppen eine Verschiedenheit aufweist. Wie das folgende Kurvenblatt illustriert, bestätigen die Versuche die Vermutung vollkommen: Die verstärkte Linksdrehung des Esters im Benzaldehyd wird im Salicylaldehyd, bei dem die Einführung der Hydroxylgruppe in das Molekül des Lösungsmittels stattgefunden hat, analog den bei den Alkoholen beobachteten

c angenähert	Lichtart		Benzaldehyd	Salicylaldehyd	Anisaldehyd
12·5	r	[α]	— 9·69°	— 5·77°	— 11·29°
	g		— 11·61	— 8·49	— 14·01
	gr		— 13·86	— 9·86	— 16·73
	hbl		— 17·30	— 11·70	— 20·49
	dkbl		— 18·42	— 13·46	— 22·57
	v		— 19·63	— 14·80	— 24·30



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 12{\cdot}5$ gelöst in Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd.

Fig. 2.

Verhältnissen herabgemindert, der Verschluss der Hydroxylgruppe durch die Methylgruppe in Anisaldehyd hebt ihren Einfluss auf, so dass dieser im allgemeinen eine grössere Verstärkung der Linksdrehung des Esters hervorruft als der Benzaldehyd. Das Kurvenblatt gibt diese Verhältnisse der Übersicht wegen nur für eine der untersuchten fünf Konzentrationen an. Doch bestätigen sie sich, wie aus den Tabellen ersichtlich, in allen Konzentrationen in gleicher Weise; auch soll die hier beobachtete Gesetzmässigkeit noch an mehrern andern Beispielen vorliegender Arbeit eine Stütze finden.

Im Zimtaldehyd endlich wurde auch ein ungesättigter aromatischer Aldehyd in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Drehungsbeeinflussung ist ziemlich gering, und die Rotationsdispersion normal. Es wurden in dieser Versuchsreihe ausnahmsweise auch geringere Konzentrationen, wie 1·2 g, 0·6 g und 0·3 g in 100 ccm untersucht. Um die hierbei ziemlich gross werdenden Versuchsfehler — die kleinen Ablesewinkel müssen zur Berechnung der spezifischen Drehung mit etwa 80, 160 und 320 multipliziert werden — auf die Hälfte zu reduzieren, wurde für die Untersuchung dieser Konzentrationen ein 2 dcm-Rohr verwandt. Nach Walden[1]) zeigt nämlich das äpfelsaure Dimethyl in diesem Lösungsmittel in den schwachen Konzentrationen eine äusserst starke Drehungsumkehr, die im Violetten in der Konzentration 0·47 den ausserordentlich hohen Wert von + 423·1° erreicht. Es konnten aber trotz sorgfältiger Prüfung nicht mit diesen Resultaten übereinstimmende Werte erhalten werden.

Ketone.

Aceton[2]), Acetophenon.

c angenähert	Lichtart	Aceton		Acetophenon		*l* in dcm
		α	[*α*]	*α*	[*α*]	
50	*r*	— 0·69	— 6·90	— 0·80	— 7·94	0·2
	g	— 0·92	— 9·20	— 1·00	— 9·92	
	gr	— 1·00	— 10·00	— 1·03	— 10·22	
	hbl	— 1·14	— 11·39	— 1·28	— 12·70	
	dkbl	— 1·26	— 12·59	— 1·30	— 12·90	
	v	— 1·34	— 13·39	— 1·49	— 14·79	
25	*r*	— 1·99	— 7·96	— 2·15	— 8·53	
	g	— 2·46	— 9·84	— 2·73	— 10·84	
	gr	— 2·90	— 11·59	— 3·24	— 12·86	
	hbl	— 3·47	— 13·87	— 3·97	— 15·76	
	dkbl	— 3·74	— 14·95	— 4·18	— 16·59	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 45 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. 38, 371 (1905).
[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 44 (1906).

c angenähert	Lichtart	Aceton α	Aceton [α]	Acetophenon α	Acetophenon [α]	l in dcm
12·5	*r*	— 1·03	— 8·24	— 1·36	— 10·80	
	g	— 1·33	— 10·64	— 1·54	— 12·23	
	gr	— 1·56	— 12·47	— 1·80	— 14·29	
	hbl	— 1·92	— 15·35	— 2·31	— 18·34	
	dkbl	— 2·03	— 16·23	— 2·43	— 19·29	
5	*r*	— 0·47	— 9·21	— 0·55	— 11·14	
	g	— 0·58	— 11·32	— 0·66	— 13·36	
	gr	— 0·72	— 13·99	— 0·76	— 15·39	
	hbl	— 0·83	— 16·17	— 0·92	— 18·63	
	dkbl	— 0·88	— 17·12	— 1·04	— 21·06	
	v	— 0·96	— 18·80	— 1·17	— 23·69	
2·5	*r*	— 0·28	— 10·93	— 0·29	— 11·74	
	g	— 0·36	— 14·05	— 0·34	— 13·77	
	gr	— 0·39	— 15·22	— 0·40	— 16·20	
	hbl	— 0·44	— 17·17	— 0·51	— 20·65	
	dkbl	— 0·48	— 18·74	— 0·56	— 22·68	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Aceton	Acetophenon
50·023	50·384
25·0115	25·192
12·5058	12·596
5·124	4·939
2·562	2·4695

Auch hier kam, wiederum analog der Untersuchung der Äther, ein rein aliphatisches und ein gemischtes Keton zur Verwendung als Lösungsmittel. Doch ist, wie die Tabelle zeigt, der Einfluss auf die Drehung des Esters nicht analog den bei den Äthern beobachteten Verhältnissen. Das gemischte Keton verursacht hier im Gegensatz zum Anisol, dem gemischten Äther, eine grössere Verstärkung der Linksdrehung des

Säuren.

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Heptylsäure[1]).

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	Ameisensäure [α]	Essigsäure α	Essigsäure [α]	Propionsäure α	Propionsäure [α]
50	*r*	— 5·45	— 10·82	— 1·11	— 2·21	— 0·81	— 1·62
	g	— 6·68	— 13·26	— 1·25	— 2·49	— 0·90	— 1·80
	gr	— 8·03	— 15·94	— 1·30	— 2·59	— 0·81	— 1·62
	hbl	— 9·70	— 19·25	— 1·24	— 2·47	— 0·69	— 1·38
	dkbl	— 10·60	— 21·04	— 1·19	— 2·37	— 0·56	— 1·12
	v	— 11·46	— 22·75	— 1·06	— 2·11	— 0·34	— 1·68

[1]) Präparat der chem. Fabrik Flörsheim: Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M.

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	Ameisensäure [α]	Essigsäure α	Essigsäure [α]	Propionsäure α	Propionsäure [α]
25	*r*	— 3·50	— 13·80	— 0·36	— 1·43	— 0·10	— 0·40
	g	— 4·95	— 19·52	— 0·39	— 1·55	— 0·05	— 0·20
	gr	— 5·30	— 20·90	— 0·37	— 1·47	+ 0·06	+ 0·24
	hbl	— 6·45	— 25·43	— 0·29	— 1·16	+ 0·23	+ 0·92
	dkbl	— 7·30	— 28·78	— 0·20	— 0·80	+ 0·37	+ 1·48
	v	— 7·65	— 30·16				
12·5	*r*	— 2·24	— 17·84	— 0·15	— 1·19	+ 0·07	+ 0·56
	g	— 2·87	— 22·85	— 0·13	— 1·04	+ 0·12	+ 0·96
	gr	— 3·43	— 27·31	— 0·10	— 0·80	+ 0·20	+ 1·60
	hbl	— 4·22	— 33·60	— 0·05	— 0·40	+ 0·33	+ 2·64
	dkbl	— 4·65	— 37·03	— 0·02	— 0·16	+ 0·40	+ 3·20
	v	— 5·11	— 40·69				
		l = 2 *dcm*					
5	*r*	— 2·11	— 20·35	— 0·05	— 1·02	+ 0·05	+ 1·02
	g	— 2·78	— 26·81	— 0·04	— 0·81	+ 0·09	+ 1·84
	gr	— 3·32	— 32·01	— 0·02	— 0·41	+ 0·15	+ 3·07
	hbl	— 4·10	— 39·53	— 0·00	— 0·00	+ 0·21	+ 4·29
	dkbl	— 4·55	— 43·87	+ 0·04	+ 0·81	+ 0·25	+ 5·11
	v	— 4·88	— 47·05	+ 0·08	+ 1·63	+ 0·29	+ 5·93
		l = 2 *dcm*					
2·5	*r*	— 1·12	— 22·89	0·00	0·00	+ 0·04	+ 1·64
	g	— 1·42	— 29·02	+ 0·01	+ 0·41	+ 0·07	+ 2·86
	gr	— 1·72	— 35·15	+ 0·04	+ 1·63	+ 0·12	+ 4·91
	hbl	— 2·08	— 42·50	+ 0·10	+ 4·06	+ 0·16	+ 6·54
	dkbl	— 2·29	— 46·79	+ 0·15	+ 6·10	+ 0·18	+ 7·36
	v	— 2·51	— 51·29				

c angenähert	Lichtart	*n*-Buttersäure α	*n*-Buttersäure [α]	iso-Buttersäure α	iso-Buttersäure [α]	*n*-Heptylsäure α	*n*-Heptylsäure [α]	c
50	*r*	— 0·74	— 1·47	— 0·64	— 1·27	— 0·02	— 0·04	50
	g	— 0·83	— 1·65	— 0·71	— 1·41	+ 0·26	+ 0·52	
	gr	— 0·81	— 1·61	— 0·66	— 1·31	+ 0·48	+ 0·96	
	hbl	— 0·55	— 1·10	— 0·39	— 0·77	+ 0·90	+ 1·79	
	dkbl	— 0·40	— 0·80	— 0·23	— 0·46	+ 1·22	+ 2·43	
	v	— 0·12	— 0·24	+ 0·05	+ 0·10	+ 1·50	+ 2·98	
25	*r*	+ 0·03	+ 0·12	+ 0·11	+ 0·44	+ 0·32	+ 1·27	25
	g	+ 0·10	+ 0·40	+ 0·23	+ 0·91	+ 0·44	+ 1·75	
	gr	+ 0·27	+ 1·08	+ 0·41	+ 1·62	+ 0·78	+ 3·10	
	hbl	+ 0·42	+ 1·67	+ 0·74	+ 2·93	+ 1·00	+ 3·98	
	dkbl	+ 0·60	+ 2·39	+ 0·88	+ 3·49	+ 1·32	+ 5·25	
	v					+ 1·60	+ 6·37	
12·5	*r*	+ 0·11	+ 0·88	+ 0·15	+ 1·19			
	g	+ 0·16	+ 1·27	+ 0·22	+ 1·74			
	gr	+ 0·29	+ 2·31	+ 0·37	+ 2·93			
	hbl	+ 0·45	+ 3·58	+ 0·58	+ 4·59			
	dkbl	+ 0·62	+ 4·94	+ 0·71	+ 5·62			

c angenähert	Lichtart	*n*-Buttersäure		iso-Buttersäure		*n*-Heptylsäure		c
		α	[α]	α	[α]	α	[α]	
5	*r*	+ 0·12	+ 2·44	+ 0·16	+ 3·27			
	g	+ 0·15	+ 3·05	+ 0·23	+ 4·69			
	gr	+ 0·20	+ 4·07	+ 0·31	+ 6·33			
	hbl	+ 0·28	+ 5·69	+ 0·41	+ 8·37			
	dkbl	+ 0·32	+ 6·51	+ 0·49	+ 10·00			
	v	+ 0·39	+ 7·93	+ 0·57	+ 11·63			
2·5	*r*	+ 0·07	+ 2·85	+ 0·11	+ 4·49			
	g	+ 0·09	+ 3·66	+ 0·15	+ 6·12			
	gr	+ 0·13	+ 5·29	+ 0·21	+ 8·57			
	hbl	+ 0·19	+ 7·73	+ 0·29	+ 11·83			
	dkbl	+ 0·23	+ 9·35	+ 0·37	+ 15·10			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

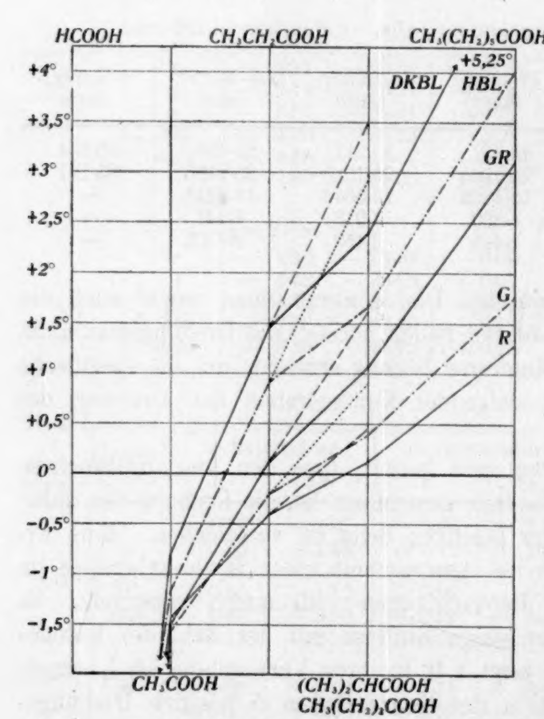
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	*n*-Buttersäure	iso-Buttersäure	*n*-Heptylsäure
50·381	50·210	49·957	50·217	50·499	50·254
25·362	25·105	24·9785	25·1085	25·2495	25·127
12·559	12·5525	12·4893	12·5543	12·6248	—
5·1855	4·921	4·890	4·918	4·901	—
2·447	2·4605	2·445	2·459	2·4505	—

Esters als das rein aliphatische. Die Konzentrations- sowie auch die Dispersionskurven sind in beiden Fällen normal, das Drehungsmaximum wird für jede in der verdünntesten Lösung erreicht, und die spezifische Drehung nähert sich mit steigender Konzentration der Drehung des reinen Esters.

Aus all diesen Werten geht hervor, dass den hier untersuchten organischen Säuren die Tendenz gemeinsam ist, die Drehung des linksdrehenden Esters nach der positiven Seite zu verschieben. Eine Erscheinung, die den vorher bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Lösungsmittel gemachten Beobachtungen vollkommen entspricht. Es steigert sich dieser gesetzmässige Einfluss mit der Zahl der Kohlenstoffatome der Säure. So zeigt z. B. in ihrer Verwendung als Lösungsmittel die Essigsäure erst in der Konzentration 5 positive Drehungswerte, die Propionsäure in der Konzentration 25, bei der Normalbuttersäure sind in derselben Konzentration bereits alle Drehungswinkel positiv, und bei der Isobuttersäure, bei der wahrscheinlich der auch schon vorher bemerkte Einfluss der beiden freien Methylgruppen massgebend ist, findet sich bereits in der der Drehung des reinen Esters am nächsten stehenden Konzentration 50 ein positiver Wert, während die *n*-Heptylsäure, bei der der Kostbarkeit des Materials wegen nur zwei Konzen-

c angenähert	Lichtart		Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
25	*r*	[α]	— 13·80°	— 1·43°	— 0·40°
	g		— 19·52	— 1·55	— 0·20
	gr		— 20·90	— 1·47	+ 0·24
	hbl		— 25·43	— 1·16	+ 0·92
	dkbl		— 28·78	— 0·80	+ 1·48

c angenähert	Lichtart		*n*-Buttersäure	*n*-Heptylsäure	iso-Buttersäure
25	*r*	[α]	+ 0·12°	+ 1·27°	+ 0·44°
	g		+ 0·40	+ 1·75	+ 0·91
	gr		+ 1·08	+ 3·10	+ 1·62
	hbl		+ 1·67	+ 3·98	+ 2·93
	dkbl		+ 2·39	+ 5·25	+ 3·49



Äpfelsaures Dimethyl, gelöst in organischen Säuren Konzentration $c = 25$.

Fig. 3.

trationen untersucht werden konnten, in dieser Konzentration schon fünf positive Werte aufzuweisen hat. Auch in der Anomalie der Dispersionskurve spricht sich diese Verstärkung der Tendenz zur Drehungsumkehr mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome aus. Während bei der Essigsäure erst in der Konzentration 12·5 die Dispersionskurve vollkommen steigend wird, also einen positiven Charakter annimmt, ist dies bei der Propionsäure, der *n*- und iso-Buttersäure bereits bei der Konzentration 25, und bei der *n*-Heptylsäure endlich schon in der Konzentration 50 der Fall. Analoge Verhältnisse, eine mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der Säure sich steigernde Rechtsdrehung, weist auch der Kampfer[1]) auf.

[1]) H. Vogel: Über das optische Drehungsvermögen des Kampfers. Inaug.-Diss. Berlin, 1892 (siehe Landolt, loc. cit. S. 176).

Diese gesetzmässige Einwirkung der Säuren auf das Drehungsvermögen des Esters zu illustrieren, dient das folgende Kurvenblatt. Auf der Ordinatenachse finden sich die Drehungswinkel, auf der Abszissenachse sind die untersuchten Säuren nach der Zahl der Kohlenstoffatome aufeinander folgend, abgetragen. Die Kurven geben alsdann die bei der Konzentration 25 in den fünf untersuchten Farben beobachtete Steigerung der Rechtsdrehung an. Die Drehungswerte der Isobuttersäure, die der Anzahl der Kohlenstoffatome entsprechend in derselben Entfernung von der Ordinatenachse abgetragen ist wie die Normalbuttersäure, sind durch die Endpunkte der schraffierten Linien gegeben.

Wie man schon aus der Tabelle und noch besser aus dem Kurvenblatt ersehen kann, nimmt die Ameisensäure, wie auch sonst in vielen chemischen Beziehungen, so auch hier ihren höhern Homologen gegenüber eine Ausnahmestellung ein. Ähnliches beobachtete Vogel[1]) beim Kampfer. Die Lösungen des Esters in Ameisensäure nahmen nicht sofort die in der Tabelle angegebene Enddrehung an, sondern zeigten eine Änderung der Drehungsgrösse mit der Zeit, eine Erscheinung, die man am zweckmässigsten mit dem Namen Mutarotation kennzeichnet.

Die nach Eintritt des Stillstands der Mutarotation sich ergebenden Endwerte haben keine Analogie mehr mit den Werten der höhern Homologen, denn sie zeigen im Gegensatz zu diesem eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters. Auch ist die Konzentrationskurve, sowie vor allem die Dispersionskurve vollkommen normal, was uns nach dem Vorhergesagten besonders deutlich das Fehlen jeder Tendenz zur Drehungsumkehr beweist. Die hohen Drehungswerte der Lösungen des Esters in Ameisensäure kommen den vorher in den aliphatischen Aldehyden gefundenen spezifischen Drehungen sehr nahe, und es ist vielleicht mehr als ein Zufall, dass gerade auch die sonst in chemischer Beziehung hervortretende Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure ihren höhern Homologen gegenüber ebenfalls auf die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in ihrem Molekül zurückgeführt wird, was durch folgende Schreibart ihrer Konstitutionsformel deutlich zum Ausdruck kommt:

$$OH—C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}.$$

Wegen dieser interessanten Verhältnisse wurde bei diesen Versuchen auch der *d*-Weinsäurediäthylester zum Vergleich herangezogen. Auch hier zeigt sich in analoger Weise die Erscheinung der Mutarotation.

Um bei der Beobachtung dieser Erscheinung ein möglichst bal-

---

[1]) Loc. cit.

diges Ablesen nach der Mischung der beiden Flüssigkeiten zu erreichen, wurden sowohl Lösungsmittel wie aktive Substanz schon vor der Mischung auf die Temperatur von 20° gebracht. Da bei der Mischung keine merkbare Wärmeentwicklung eintrat, war immer schon zwei Minuten nach der Mischung die erste Ablesung bei der immer eingehaltenen Versuchstemperatur möglich. Sämtliche Ablesungen bei der Beobachtung der Mutarotation wurden bei rotem Farbenfilter gemacht, weil dieses wegen seiner nahezu monochromatischen Beschaffenheit auch bei Ablesewinkeln bis zu ± 40° keine verschiedenen Färbungen im Gesichtsfeld aufwies, und infolgedessen auch dann noch die Differenz der Einzelablesungen nie mehr als 0·01—0·02° betrug. Es ist demnach für solche Zwecke, bei denen Natriumlicht nicht zur Anwendung kommt, durchaus dem Gelbfilter vorzuziehen, während es vor dem auch recht monochromatischen Grünfilter den Vorteil grösserer Lichtstärke hat.

Die Ameisensäure, die für diese Versuche verwendet wurde, war das reinste, wasserfreie Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum.

Die folgenden Tabellen geben einige der beobachteten Werte und die dazu gehörigen spezifischen Drehungen nebst der seit der Mischung verflossenen Zeit an.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12·5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 0·07	— 0·14	+ 0·13	+ 0·51	+ 0·04	+ 0·32
	5 „	— 0·14	— 0·28	+ 0·05	+ 0·20	+ 0·03	+ 0·24
	10 „	— 0·12	— 0·24	+ 0·02	+ 0·08	+ 0·02	+ 0·16
	15 „	—	—	+ 0·01	+ 0·04	—	—
	20 „	— 0·08	— 0·16	0·00	0·00	0·00	0·00
	35 „	— 0·12	— 0·24	— 0·02	— 0·08	— 0·04	— 0·32
	50 „	— 0·14	— 0·28	— 0·07	— 0·28	— 0·09	— 0·72
	80 „	— 0·22	— 0·44	— 0·17	— 0·67	— 0·18	— 1·43
	120 „	— 0·26	— 0·52	— 0·27	— 1·06	— 0·30	— 2·39
	180 „	— 0·35	— 0·69	— 0·45	— 1·77	— 0·39	— 3·11
	240 „	— 0·47	— 0·93	— 0·59	— 2·33	—	—
	300 „	— 0·57	— 1·13	—	—	—	—
2. Tag	—	— 2·03	— 4·03	— 2·11	— 8·32	— 1·42	— 11·31
	—	— 2·39	— 4·74	—	—	—	—
3. Tag	—	— 3·[illegible]0	— 6·75	— 3·50	— 13·80	—	—
	—	— 3·65	— 7·24	—	—	—	—
4. Tag	—	—	—	—	—	— 2·03	— 16·16
	—	—	—	—	—	— 2·06	— 16·40
5. Tag	—	—	—	— 3·50	— 13·80	— 2·24	— 17·84
6. Tag	—	— 5·45	— 10·82	—	—	— 2·24	— 17·84
7. Tag	—	— 5·45	— 10·82	—	—	—	—

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2.5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
		$l = 2$ dcm		$l = 2$ dcm	
1. Tag	2 Min.	+ 0·04	+ 0·39	+ 0·03	+ 0·61
	5 „	+ 0·02	+ 0·19	— 0·01	— 0·20
	10 „	—	—	— 0·02	— 0·41
	15 „	0·00	0·00	— 0·03	— 0·61
	20 „	—	—	— 0·04	— 0·82
	35 „	— 0·04	— 0·39	—	—
	50 „	— 0·08	— 0·77	— 0·05	— 1·02
	80 „	— 0·14	— 1·35	— 0·07	— 1·43
	120 „	— 0·22	— 2·12	— 0·09	— 1·84
	160 „	— 0·33	—	— 0·11	— 2·25
	180 „	— 0·39	— 3·76	— 0·13	— 2·66
	240 „	—	—	— 0·19	— 3·88
	300 „	—	—	— 0·26	— 5·31
2. Tag	—	— 1·45	— 13·98	— 0·78	— 15·94
	—	—	—	— 0·88	— 17·98
3. Tag	—	—	—	— 1·05	— 21·45
4. Tag	—	— 2·05	— 19·77	—	—
5. Tag	—	— 2·11	— 20·35	— 1·12	— 22·89
6. Tag	—	— 2·11	— 20·35	— 1·12	— 22·89

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12.5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 3·27	+ 6·47	+ 1·92	+ 7·97	+ 1·06	+ 8·05
	5 „	+ 3·29	+ 6·51	+ 1·93	+ 8·01	+ 1·07	+ 8·13
	10 „	+ 3·31	+ 6·55	—	—	+ 1·08	+ 8·20
	15 „	+ 3·32	+ 6·57	—	—	—	—
	20 „	+ 3·33	+ 6·59	+ 1·94	+ 8·05	+ 1·09	+ 8·28
	35 „	+ 3·33	+ 6·59	—	—	+ 1·09	+ 8·28
	50 „	+ 3·33	+ 6·59	+ 1·95	+ 8·10	+ 1·10	+ 8·35
	80 „	+ 3·36	+ 6·64	+ 1·95	+ 8·10	+ 1·10	+ 8·35
	120 „	+ 3·38	+ 6·68	—	—	—	—
	180 „	+ 3·39	+ 6·70	+ 1·96	+ 8·14	+ 1·15	+ 8·73
	240 „	+ 3·42	+ 6·76	—	—	+ 1·18	+ 8·96
	300 „	+ 3·44	+ 6·80	—	—	+ 1·19	+ 9·04
2. Tag	—	+ 4·07	+ 8·05	+ 2·55	+ 10·59	+ 1·41	+ 10·71
	—	+ 4·11	+ 8·13	+ 2·61	+ 10·84	+ 1·48	+ 11·24
3. Tag	—	—	—	—	—	—	—
4. Tag	—	—	—	—	—	+ 1·75	+ 13·29
5. Tag	—	+ 4·91	+ 9·71	+ 3·14	+ 13·04	+ 1·82	+ 13·82
6. Tag	—	+ 4·91	+ 9·71	+ 3·14	+ 13·04	+ 1·82	+ 13·82

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 2{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
				$l = 2$ dcm	
1. Tag	2 Min.	+ 0·43	+ 8·24	+ 0·49	+ 9·16
	5 „	+ 0·44	+ 8·43	+ 0·50	+ 9·35
	10 „	+ 0·45	+ 8·62	+ 0·50	+ 9·35
	15 „	—	—	+ 0·50	+ 9·35
	20 „	—	—	—	—
	35 „	+ 0·47	+ 9·01	+ 0·51	+ 9·54
	50 „	+ 0·48	+ 9·20	—	—
	80 „	—	—	+ 0·51	+ 9·54
	120 „	+ 0·51	+ 9·77	+ 0·52	+ 9·73
	180 „	+ 0·52	+ 9·96	+ 0·52	+ 9·73
	240 „	+ 0·53	+ 10·16	—	—
	300 „	+ 0·53	+ 10·16	+ 0·53	+ 9·91
2. Tag	—	+ 0·65	+ 12·45	+ 0·65	+ 12·16
3. Tag	—	+ 0·75	+ 14·37	—	—
4. Tag	—	+ 0·76	+ 14·56	—	—
5. Tag	—	+ 0·76	+ 14·56	+ 0·86	+ 16·08
6. Tag	—	—	—	+ 0·86	+ 16·08

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Ameisensäure
50·569
24·085
13·168
5·219
2·6735

Übersichtlicher werden diese Verhältnisse durch die graphische Darstellung gekennzeichnet. Auf der folgenden Kurventafel sind die Mutarotationserscheinungen der beiden Ester in den fünf untersuchten Konzentrationen angegeben, wobei durch die Ordinatenachse die spezifische Drehung, durch die Abszissenachse die seit der Mischung verflossene Zeit bestimmt wird.

Die Geschwindigkeit der Mutarotation nimmt in beiden Fällen mit fallender Konzentration zu und erreicht immer nach drei bis sechs Tagen einen konstanten Endpunkt, für den alsdann die Rotationsdispersion bestimmt wurde. Für den Äpfelsäureester ist sie bereits am Anfange dieses Abschnittes angegeben, für den Weinsäureester findet sie sich in folgender Tabelle:

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	$[\alpha]$
50	r	+ 4·91	+ 9·71
	g	+ 5·65	+ 11·17
	gr	+ 6·32	+ 12·50
	hbl	+ 6·48	+ 12·81
	dkbl	+ 6·47	+ 12·79
	v	+ 6·12	+ 12·10
25	r	+ 3·14	+ 13·04
	g	+ 3·68	+ 15·28
	gr	+ 4·24	+ 17·60
	hbl	+ 4·65	+ 19·31
	dkbl	+ 4·73	+ 19·64
	v	+ 4·91	+ 20·39
12·5	r	+ 1·82	+ 13·82
	g	+ 2·16	+ 16·40
	gr	+ 2·52	+ 19·14
	hbl	+ 2·76	+ 20·96
	dkbl	+ 2·82	+ 21·42
	v	+ 2·89	+ 21·95

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	$[\alpha]$
5	r	+ 0·76	+ 14·56
	g	+ 0·90	+ 17·24
	gr	+ 1·15	+ 22·03
	hbl	+ 1·31	+ 25·10
	dkbl	+ 1·36	+ 26·06
	v	+ 1·40	+ 26·83

$l = 2$ dcm

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	$[\alpha]$
2·5	r	+ 0·86	+ 16·08
	g	+ 1·03	+ 19·26
	gr	+ 1·26	+ 23·56
	hbl	+ 1·40	+ 26·18
	dkbl	+ 1·44	+ 26·93
	v	+ 1·48	+ 27·68

Genaue Konzentrationsangabe.
g Substanz in 100 ccm.

Ameisensäure
50·569
24·085
13·168
5·219
2·6735

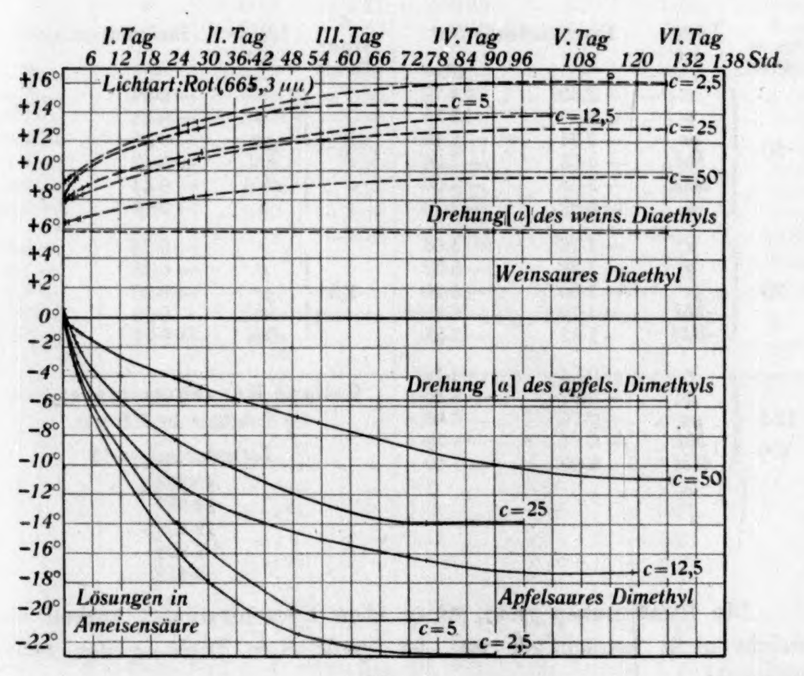


Fig. 4.

Bei den schwächern Konzentrationen kam in beiden Fällen aus dem erwähnten Grunde ein 2 dcm-Rohr zur Anwendung. Es ist dies an den betreffenden Stellen der Tabelle vermerkt.

Von grossem Interesse für die Aufklärung und den nochmaligen Beweis des gesetzmässigen Einflusses der Hydroxylgruppe auf die Drehung des Esters wäre es gewesen, wenn man auch eine zweibasische Säure als Lösungsmittel hätte verwenden können. Doch sind diese bei der Versuchstemperatur fest. Auch von der Untersuchung aromatischer Säuren musste aus dem gleichen Grunde Abstand genommen werden. Vielleicht würde sich dies durch analoge Untersuchungen bei höherer Temperatur erreichen lassen.

In Essigsäureanhydrid, das im Anschluss hieran erwähnt sein möge, wurde auch ein Säureanhydrid in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Es bestand dabei die Vermutung, dass sich vielleicht durch Veresterung der noch freien Hydroxylgruppe des Esters interessante Verhältnisse, wie z. B. eine Mutarotationserscheinung, ergeben würden. Doch zeigten die Lösungen auch nach 24 Stunden keine Drehungsänderung. Die mit diesem Lösungsmittel angestellte Versuchsreihe fasst die folgende Tabelle zusammen:

c angenähert	Lichtart	Essigsäureanhydrid α	Essigsäureanhydrid [α]
50	*r*	— 2·39	— 4·78
	g	— 2·89	— 5·78
	gr	— 3·24	— 6·48
	hbl	— 3·63	— 7·26
	dkbl	— 3·78	— 7·56
	v	— 3·89	— 7·78
25	*r*	— 1·16	— 4·64
	g	— 1·38	— 5·52
	gr	— 1·55	— 6·20
	hbl	— 1·72	— 6·88
	dkbl	— 1·82	— 7·28
12·5	*r*	— 0·56	— 4·48
	g	— 0·67	— 5·36
	gr	— 0·76	— 6·08
	hbl	— 0·84	— 6·72
	dkbl	— 0·89	— 7·12
5	*r*	— 0·27	— 5·60
	g	— 0·34	— 7·05
	gr	— 0·38	— 7·88
	hbl	— 0·42	— 8·71
	dkbl	— 0·44	— 9·12
	v	— 0·46	— 9·54
2·5	*r*	— 0·14	— 5·80
	g	— 0·18	— 7·46
	gr	— 0·20	— 8·29
	hbl	— 0·22	— 9·12
	dkbl	— 0·23	— 9·54

Genaue Konzentrationsangabe
g Substanz in 100 ccm.

Essigsäureanhydrid
49·974
24·987
12·4935
4·824
2·412

Die Rotationsdispersion ist in allen Konzentrationen normal und weicht nicht beträchtlich von der spezifischen Drehung des reinen Esters ab.

Ester.

Ameisensaures, essigsaures[1]), propionsaures, acetessgisaures, phenylessigsaures, benzoesaures, salicylsaures, anissaures Äthyl.

c angenähert	Lichtart	Ameisensaures Äthyl		Essigsaures Äthyl		Propionsaures Äthyl	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 2·62	— 5·24	— 0·60	— 5·96	— 0·52	— 5·18
	g	— 3·17	— 6·34	— 0·72	— 7·15	— 0·64	— 6·38
	gr	— 3·56	— 7·12	— 0·85	— 8·44	— 0·71	— 7·07
	hbl	— 4·08	— 8·16	— 0·99	— 9·83	— 0·87	— 8·67
	dkbl	— 4·30	— 8·60	— 1·04	— 10·32	— 0·92	— 9·16
	v	— 4·45	— 8·90	— 1·11	— 11·02	— 0·99	— 9·86
				l = 0·2 dcm		*l* = 0·2 dcm	
25	*r*	— 1·28	— 5·12	— 1·54	— 6·12	— 1·26	— 5·02
	g	— 1·56	— 6·24	— 1·84	— 7·31	— 1·51	— 6·02
	gr	— 1·70	— 6·80	— 2·18	— 8·66	— 1·76	— 7·01
	hbl	— 1·99	— 7·96	— 2·57	— 10·21	— 2·03	— 8·09
	dkbl	— 2·09	— 8·36	— 2·77	— 11·00	— 2·13	— 8·49
	v					— 2·26	— 9·01
12·5	*r*	— 0·63	— 5·04	— 0·83	— 6·59	— 0·71	— 5·66
	g	— 0·77	— 6·16	— 1·00	— 7·94	— 0·88	— 7·01
	gr	— 0·84	— 6·72	— 1·17	— 9·29	— 0·95	— 7·57
	hbl	— 0·94	— 7·52	— 1·36	— 10·80	— 1·04	— 8·29
	dkbl	— 1·00	— 8·00	— 1·45	— 11·52	— 1·10	— 8·77
	v					— 1·14	— 9·09
5	*r*	— 0·26	— 5·27	— 0·33	— 6·70	— 0·29	— 5·82
	g	— 0·34	— 6·89	— 0·40	— 8·13	— 0·36	— 7·42
	gr	— 0·40	— 8·10	— 0·47	— 9·55	— 0·40	— 8·02
	hbl	— 0·39	— 7·90	— 0·54	— 10·97	— 0·43	— 8·62
	dkbl	— 0·37	— 7·50	— 0·58	— 11·78	— 0·45	— 9·03
	v	— 0·34	— 6·89	— 0·62	— 12·60	— 0·47	— 9·43
2·5	*r*	— 0·14	— 5·67	— 0·17	— 6·91	— 0·16	— 6·42
	g	— 0·19	— 7·70	— 0·20	— 8·13	— 0·20	— 8·02
	gr	— 0·21	— 8·51	— 0·24	— 9·75	— 0·22	— 8·82
	hbl	— 0·20	— 8·10	— 0·27	— 10·97	— 0·24	— 9·63
	dkbl	— 0·19	— 7·70	— 0·29	— 11·78	— 0·25	— 10·03
	v					— 0·26	— 10·43

c angenähert	Lichtart	Acetessigsaures Äthyl		Phenylessigsaures Äthyl		*l* in dcm
		α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 0·55	— 5·39	— 0·55	— 5·55	
	g	— 0·61	— 5·98	— 0·60	— 6·06	
	gr	— 0·77	— 7·55	— 0·76	— 7·67	0·2
	hbl	— 0·88	— 8·63	— 0·87	— 8·78	
	dkbl	— 0·94	— 9·21	— 0·95	— 9·59	
	v	— 1·00	— 9·80	— 0·99	— 9·99	
25	*r*	— 1·42	— 5·57	— 1·29	— 5·21	
	g	— 1·63	— 6·39	— 1·49	— 6·02	
	gr	— 1·98	— 7·76	— 1·84	— 7·43	
	hbl	— 2·30	— 9·02	— 2·13	— 8·60	
	dkbl	— 2·44	— 9·57	— 2·25	— 9·08	

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 399 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

c angenähert	Lichtart	Acetessigsaures Äthyl		Phenylessigsaures Äthyl		l in dcm
		α	[α]	α	[α]	
12·5	*r*	— 0·71	— 5·57	— 0·63	— 5·09	
	g	— 0·82	— 6·43	— 0·74	— 5·98	
	gr	— 0·99	— 7·76	— 0·91	— 7·35	
	hbl	— 1·15	— 9·02	— 1·05	— 8·48	
	dkbl	— 1·22	— 9·57	— 1·11	— 8·96	
5	*r*	— 0·27	— 5·57	— 0·25	— 5·10	
	g	— 0·32	— 6·54	— 0·31	— 6·32	
	gr	— 0·39	— 7·97	— 0·38	— 7·75	
	hbl	— 0·45	— 9·20	— 0·44	— 8·97	
	dkbl	— 0·52	— 10·63	— 0·49	— 9·99	
	v	— 0·56	— 11·42	— 0·53	— 10·81	
2·5	*r*	— 0·15	— 6·13	— 0·13	— 5·30	
	g	— 0·19	— 7·77	— 0·18	— 7·34	
	gr	— 0·28	— 11·45	— 0·28	— 11·42	
	hbl	— 0·32	— 13·09	— 0·32	— 13·05	
	dkbl	— 0·35	— 14·31	— 0·35	— 14·28	

c angenähert	Lichtart	Benzoesaures Äthyl		Salicylsaures Äthyl		Anissaures Äthyl	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 0·64	— 6·40	— 2·73	— 5·42	— 0·61	— 6·13
	g	— 0·81	— 8·10	— 3·28	— 6·51	— 0·77	— 7·74
	gr	— 0·92	— 9·21	— 3·83	— 7·60	— 0·86	— 8·64
	hbl	— 1·03	— 10·31	— 4·52	— 8·97	— 1·04	— 10·45
	dkbl	— 1·10	— 11.01	— 4·87	— 9·67	— 1·14	— 11·45
	v	— 1·18	— 11·81	— 5·07	— 10·07	— 1·25	— 12·56
		l = 0·2 dcm				l = 0·2 dcm	
25	*r*	— 1·86	— 7·44	— 1·32	— 5·24	— 1·81	— 7·27
	g	— 2·34	— 9·37	— 1·60	— 6·35	— 2·27	— 9·12
	gr	— 2·71	— 10·85	— 1·87	— 7·43	— 2·63	— 10·57
	hbl	— 3·19	— 12·77	— 2·21	— 8·78	— 3·19	— 12·82
	dkbl	— 3·43	— 13·73	— 2·38	— 9·45	— 3·37	— 13·54
	v					— 3·66	— 14·71
12·5	*r*	— 0·99	— 7·92	— 0·62	— 4·92	— 1·04	— 8·36
	g	— 1·22	— 9·77	— 0·75	— 5·96	— 1·31	— 10·53
	gr	— 1·41	— 11·29	— 0·87	— 6·91	— 1·47	— 11·81
	hbl	— 1·68	— 13·45	— 1·03	— 8·18	— 1·78	— 14·31
	dkbl	— 1·86	— 14·89	— 1·07	— 8·50	— 1·90	— 15·27
	v					— 2·06	— 16·56
5	*r*	— 0·43	— 8·73	— 0·23	— 4·74	— 0·44	— 8·81
	g	— 0·51	— 10·35	— 0·28	— 5·77	— 0·56	— 11·21
	gr	— 0·58	— 11·77	— 0·33	— 6·80	— 0·67	— 13·41
	hbl	— 0·70	— 14·20	— 0·36	— 7·42	— 0·76	— 15·21
	dkbl	— 0·75	— 15·22	— 0·39	— 8·03	— 0·82	— 16·41
	v	— 0·77	— 15·63	— 0·38	— 7·83	— 0·87	— 17·41
2·5	*r*	— 0·24	— 9·74	— 0·11	— 4·53	— 0·24	— 9·61
	g	— 0·29	— 11·77	— 0·13	— 5·36	— 0·30	— 12·01
	gr	— 0·32	— 12·99	— 0·16	— 6·59	— 0·38	— 15·21
	hbl	— 0·38	— 15·42	— 0·16	— 6·59	— 0·43	— 17·21
	dkbl	— 0·40	— 16·23	— 0·15	— 6·18	— 0·47	— 18·81

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Ameisensaures Äthyl	Essigsaures Äthyl	Propionsaures Äthyl	Acetessigsaures Äthyl
50·002	50·364	50·191	51·011
25·001	25·182	25·0955	25·5055
12·5005	12·591	12·5478	12·7528
4·936	4·922	4·986	4·891
2·468	2·461	2·493	2·4455

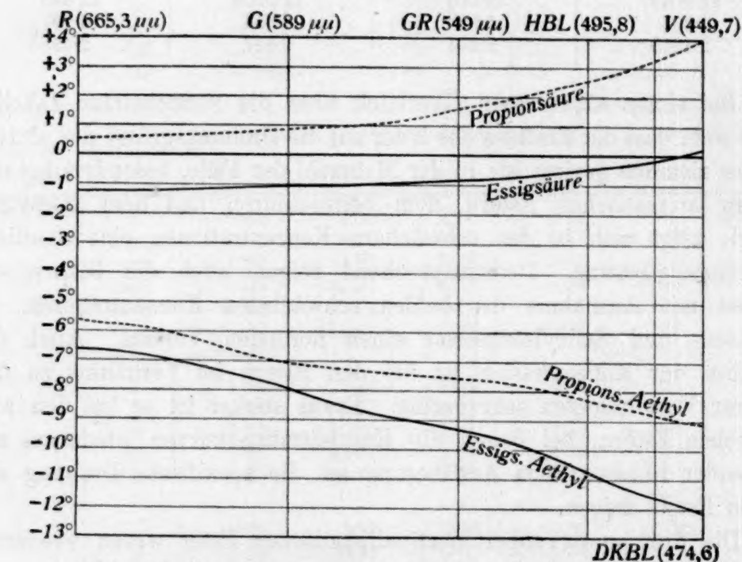
Phenylsaures Äthyl	Benzoesaures Äthyl	Salicylsaures Äthyl	Anissaures Äthyl
49·537	49·972	50·363	49·772
24·7685	24·986	25·1815	24·886
12·3843	12·493	12·5908	12·443
4·903	4·928	4·854	4·997
2·4515	2·464	2·427	2·4985

Bei einem allgemeinen Überblick über die vorstehenden Tabellen zeigt sich, dass der Einfluss der Ester auf die Drehungsgrösse des aktiven Stoffes ziemlich gering ist; in der Mehrzahl der Fälle, besonders bei den beiden aromatischen Estern, dem benzoesauren und dem anissauren Äthyl, zeigt sich in den schwächern Konzentrationen eine deutliche Drehungssteigerung. Dementsprechend zeigen auch die Dispersionskurven mit Ausnahme der beiden schwächsten Konzentrationen im Ameisen- und Salicylsäureester einen normalen Verlauf. Auch der Einfluss der Konzentration ist bei den Estern im Verhältnis zu den anderer Verbindungen sehr gering. Etwas stärker ist er bei den aromatischen Estern, bei denen die Konzentrationskurven wiederum mit steigender Konzentration Annäherung an die spezifische Drehung des reinen Esters zeigen.

Die drei zuerst angeführten aliphatischen Ester waren wiederum dazu geeignet, ein Beispiel dafür zu geben, wie die Wirkung der Hydroxylgruppe auf die Drehungsgrösse abgeschwächt wird, wenn man sie durch eine Alkylgruppe verschliesst. Vergleicht man nämlich die Konstitution dieser Lösungsmittel mit den vorher untersuchten Säuren, so erkennt man, dass sie sich von diesen durch den Verschluss der Hydroxylgruppe unterscheidet. Sie müssten also analog dem vorher bei den Aldehyden Gezeigten die Tendenz der Säuren zur Drehungsumkehr aufheben. Bei dem Ameisensäureester ist dies nicht der Fall. Doch war es von vornherein nicht anders anzunehmen, da, wie erinnerlich, die Lösung des Esters in Ameisensäure mit ihrer extremen Linksdrehung eine vollkommene Ausnahmestellung zu den Lösungen in

den höhern Homologen einnimmt. Ausserordentlich deutlich aber findet sich diese Erwartung bei den beiden andern Estern in allen Konzentrationen und Farben bestätigt. Am anschaulichsten werden diese Verhältnisse wiederum durch die graphische Darstellung gegeben, zu der die Konzentration 12·5 gewählt werden soll.

c angenähert	Lichtart		Essigsäure	Essigsaures Äthyl	Propionsäure	Propionsaures Äthyl
12·5	r	[α]	— 1·19°	— 6·59°	+ 0·56°	— 5·66°
	g		— 1·04	— 7·94	+ 0·96	— 7·01
	gr		— 0·80	— 9·29	+ 1·60	— 7·57
	hbl		— 0·40	— 10·80	+ 2·64	— 8·29
	dkbl		— 0·16	— 11·52	+ 3·20	— 8·77
	v		+ 0·14	— 12·14	+ 3·89	— 9·09



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 12·5$, gelöst in Essigsäure ($CH_3 . COOH$), essigsaurem Äthyl ($CH_3 . COOC_2H_5$), Propionsäure ($CH_3 . CH_2 . COOH$), propionsaurem Äthyl ($CH_3 . CH_2 . COOC_2H_5$).

Fig. 5.

Während die Dispersionskurve der essigsauren Lösung bei dieser Konzentration schon steigend ist und bereits in das positive Gebiet hinübergeht, und die der propionsauren Lösung vollkommen im Positiven liegt, bewegen sich die Dispersionskurven der Lösungen in den entsprechenden Estern ganz auf der negativen Seite und sind fallend, ein Beweis dafür, dass mit dem Verschluss der Hydroxylgruppe jede Tendenz zur Drehungsumkehr verloren gegangen ist. Besonderes Inter-

esse erlangen die hier beobachteten Werte dadurch, dass sie nahe an quantitative Verhältnisse grenzen. Wie man bei einem Blick auf die Kurventafel sieht, ist das Verhältnis der Dispersionskurven bei den einander entsprechenden Säure- und Esterlösungen ungefähr das gleiche; so wird z. B. in beiden Fällen in der Konzentration 12·5 durch den Verschluss der Hydroxylgruppe die Drehungsgrösse nach der negativen Seite verschoben:

im Rot um 5·5—6°,
im Gelb um 7—8°,
im Grün um 8·5—9°,
im Hellblau um 10·4—10·9°,
im Dunkelblau um 11·4—12°,
im Violett um 12·3—12·9°.

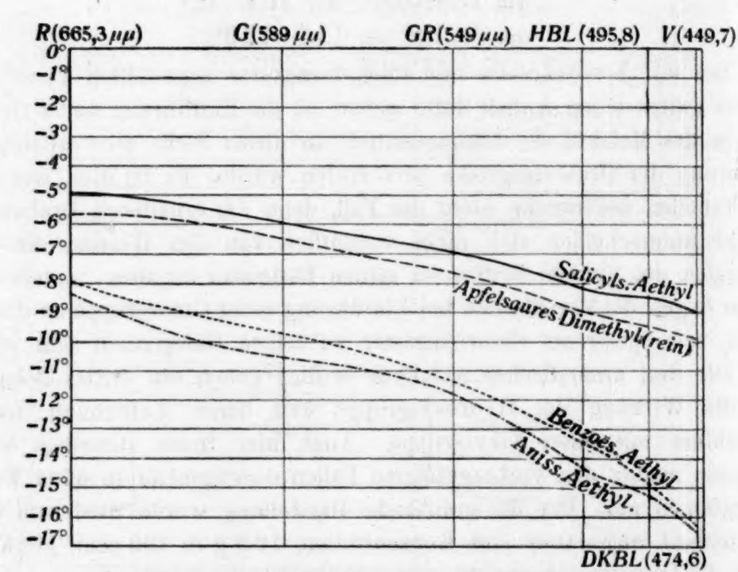
Die mit Acetessigester und Phenylessigester angestellten Versuchsreihen sollten einen Anhalt dafür geben, ob die Einführung neuer Gruppen in das Molekül des Lösungsmittels an dieser Stelle eine erhebliche Änderung der Drehungsgrösse hervorrufen würde. Es ist dies, wie aus den Tabellen hervorgeht, nicht der Fall, denn die erhaltenen Drehungswinkel unterscheiden sich nicht wesentlich von den Werten, die die Lösungen des aktiven Stoffes im reinen Essigester ergaben; anders dagegen liegen die Verhältnisse bei Einführung einer Chlorgruppe an dieser Stelle, wie später am Chloressigester zu zeigen Gelegenheit sein wird.

Die drei aromatischen Aldehyde endlich geben ein drittes Beispiel für die Wirkung der Hydroxylgruppe und deren Aufhebung durch Verschluss mit einer Alkylgruppe. Auch hier treten dieselben Verhältnisse analog den vorhergezeigten Fällen durchgehend in allen Konzentrationen ein. Für die graphische Darstellung wurde wiederum der Einfachheit wegen nur eine Konzentration, 12·5 g in 100 ccm, gewählt. Auch die Dispersionskurve des reinen Esters ist zum Vergleich angegeben.

Die Einführung der Hydroxylgruppe in den Benzoesäureester, die zum Salicylsäureester führt, schwächt in der Lösung desselben die Linksdrehung des Esters ab, der Verschluss der Hydroxylgruppe durch Methyl im Anisester bewirkt wiederum verstärkte Linksdrehung. Auch hier grenzen die Kurven wiederum nahe an quantitative Verhältnisse. Die Dispersionskurven des benzoesauren und des anissauren Äthyls fallen, wie man leicht aus dem Kurvenblatt ersehen kann, annähernd zusammen, deuten also darauf hin, dass der Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Drehungsgrösse durch den Verschluss quantitativ eliminiert wurde. Eine eingehendere Erforschung dieser Verhältnisse könnte von grosser Bedeutung sein, da es sich vielleicht auf diese

Weise ermöglichen liesse, aus der Untersuchung einer Verbindung die Grösse der Drehungsbeeinflussung durch andere Verbindungen im voraus zu berechnen, oder, um ein Beispiel aus dem Material vorliegender Arbeit anzuführen, könnte man aus den beim benzoesauren Äthyl er-

c angenähert	Lichtart		Benzoësaures Äthyl	Salicylsaures Äthyl	Anissaures Äthyl
12·5	r	[α]	— 7·92°	— 4·92°	— 8·36°
	g		— 9·77	— 5·96	— 10·53
	gr		— 11·29	— 6·91	— 11·81
	hbl		— 13·45	— 8·18	— 14·31
	dkbl		— 14·89	— 8·50	— 15·27
	v		— 16·29	— 8·89	— 16·56



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 22{\cdot}5$, gelöst in benzoesaurem Äthyl $C_6H_4{<}^{H}_{COOC_2H_5}$, salicysaurem Äthyl $C_6H_4{<}^{OH_{(1)}}_{COOC_2H_{5(2)}}$ und anissaurem Äthyl $C_6H_4{}^{OCH_{3(1)}}_{COOC_2H_{5(4)}}$.

Fig. 6.

haltenen Werten auf die Grösse der Drehungsbeeinflussung durch die Benzoesäure schliessen, deren Untersuchung aus dem erwähnten Grunde nicht möglich war. Man dürfte vielleicht auch jetzt schon nach den Resultaten dieser Arbeit allerdings mit aller Vorsicht die Behauptung aufstellen, dass sich die Dispersionskurve des Esters in Benzoesäure zu der ihres Esters verhalten würde wie z. B. die der Essigsäure zum Essigester.

Halogenhaltige Verbindungen.

Methylenchlorid, Chloroform[1]**, Tetrachlorkohlenstoff. Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen. Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Chloräthylenchlorid, Tetrachloräthan sym., Pentachloräthan. Chloressigester. Chlorbenzol, Dichlorbenzol. Benzylchlorid. Benzalchlorid, Benzotrichlorid. Äthylbromid, Äthylenbromid, Tetrabromäthan. Chlorkohlensaures Äthyl, Benzoylchlorid. Bromoform, Äthyljodid. Brombenzol, Jodbenzol, Fluorbenzol,** *o*-**Fluortoluol,** *p*-**Fluortoluol,** *p*-**Fluorxylol. Acetylchlorid, Chloral, Bromal.**

Weinsaures Diäthyl.

Chloral, Bromal.

c angenähert	Lichtart	Methylenchlorid		Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	−0·45	−0·89	−0·20	−0·40	+0·05	+0·10
	g	−0·70	−1·38	0·00	0·00	+0·10	+0·20
	gr	−0·70	−1·38	+0·20	+0·40	+0·50	+0·50
	hbl	−0·05	−0·10	+0·60	+1·19	+0·60	+0·60
	dkbl	+0·15	+0·30	+0·95	+1·89	+1·05	+1·05
	v	+0·50	+0·99	+1·05	+2·09	+1·25	+1·25
25	*r*	+0·22	+0·87	+0·33	+1·31	+0·19	+0·76
	g	+0·31	+1·22	+0·39	+1·55	+0·22	+0·87
	gr	+0·60	+2·37	+0·65	+2·59	+0·32	+1·27
	hbl	+0·92	+3·63	+1·05	+4·18	+0·53	+2·11
	dkbl	+1·12	+4·42	+1·20	+4·78	+0·67	+2·66
12·5	*r*	+0·17	+1·34	+0·26	+2·07	+0·19	+1·51
	g	+0·21	+1·66	+0·31	+2·47	+0·22	+1·75
	gr	+0·34	+2·68	+0·43	+3·42	+0·31	+2·46
	hbl	+0·53	+4·18	+0·64	+5·09	+0·52	+4·13
	dkbl	+0·62	+4·89	+0·76	+6·05	+0·67	+5·33
5	*r*	+0·09	+1·66	+0·25	+2·53	+0·13	+2·61
	g	+0·11	+2·03	+0·32	+3·23	+0·21	+4·21
	gr	+0·18	+3·32	+0·40	+4·04	+0·37	+7·42
	hbl	+0·27	+4·98	+0·51	+5·15	+0·43	+8·63
	dkbl	+0·31	+5·72	+0·60	+6·16	+0·50	+10·03
	v	+0·41	+7·56	+0·71	+7·17	+0·59	+11·84
				$l = 2$ dcm			
2·5	*r*	+0·05	+1·84	+0·08	+3·23	+0·11	+4·41
	g	+0·06	+2·21	+0·10	+4·02	+0·17	+6·82
	gr	+0·10	+3·69	+0·12	+4·83	+0·26	+10·43
	hlb	+0·15	+5·53	+0·15	+6·03	+0·30	+12·04
	dkbl	+0·17	+6·27	+0·19	+7·64	+0·35	+14·04

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 45 (1906).

c angenähert	Lichtart	Dichloräthylen α	Dichloräthylen [α]	Trichloräthylen α	Trichloräthylen [α]	Perchloräthylen α	Perchloräthylen [α]
50	*r*	− 0·95	− 1·90	− 0·55	− 1·09	—	—
	g	− 1·35	− 2·70	− 1·00	− 1·98	—	—
	gr	− 1·40	− 2·80	− 0·40	− 0·79	—	—
	hbl	− 1·10	− 2·20	− 0·20	− 0·40	—	—
	dkbl	− 0·75	− 1·50	− 0·10	− 0·20	—	—
	v	− 0·55	− 1·10	− 0·05	− 0·10	—	—
25	*r*	− 0·05	− 0·20	+ 0·18	+ 0·71	—	—
	g	− 0·03	− 0·12	+ 0·23	+ 0·91	—	—
	gr	+ 0·12	+ 0·48	+ 0·52	+ 2·06	—	—
	hbl	+ 0·39	+ 1·56	+ 0·88	+ 3·48	—	—
	dkbl	+ 0·49	+ 1·96	+ 1·07	+ 4·23	—	—
12·5	*r*	+ 0·10	+ 0·80	+ 0·20	+ 1·58	—	—
	g	+ 0·14	+ 1·12	+ 0·40	+ 3·16	—	—
	gr	+ 0·23	+ 1·84	+ 0·66	+ 5·22	—	—
	hbl	+ 0·36	+ 2·87	+ 0·82	+ 6·49	—	—
	dkbl	+ 0·52	+ 4·15	+ 1·10	+ 8·70	—	—
5	*r*	+ 0·06	+ 1·20	+ 0·14	+ 2·85	+ 0·20	+ 4·08
	g	+ 0·14	+ 2·79	+ 0·25	+ 5·09	+ 0·26	+ 5·30
	gr	+ 0·24	+ 4·79	+ 0·37	+ 7·53	+ 0·43	+ 8·77
	hbl	+ 0·30	+ 5·99	+ 0·54	+ 11·00	+ 0·59	+ 12·04
	dkbl	+ 0·38	+ 7·58	+ 0·64	+ 13·03	+ 0·66	+ 13·46
	v	+ 0·50	+ 9·98	+ 0·72	+ 14·66	+ 0·74	+ 15·10
2·5	*r*	+ 0·05	+ 2·00	+ 0·09	+ 3·67	+ 0·13	+ 5·30
	g	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·14	+ 5·70	+ 0·19	+ 7·75
	gr	+ 0·13	+ 5·19	+ 0·21	+ 8·55	+ 0·30	+ 12·24
	hbl	+ 0·17	+ 6·79	+ 0·30	+ 12·22	+ 0·35	+ 14·28
	dkbl	+ 0·21	+ 8·38	+ 0·35	+ 14·25	+ 0·42	+ 17·14

c angenähert	Lichtart	Äthylenchlorid α	Äthylenchlorid [α]	Äthylidenchlorid α	Äthylidenchlorid [α]	Chloräthylenchlorid α	Chloräthylenchlorid [α]
50	*r*	− 0·70	− 1·40	− 0·63	− 1·25	+ 0·36	+ 0·72
	g	− 0·45	− 0·90	− 0·68	− 1·35	+ 0·54	+ 1·08
	gr	+ 0·05	+ 0·10	− 0·54	− 1·07	+ 0·91	+ 1·82
	hbl	+ 0·20	+ 0·40	− 0·26	− 0·52	+ 1·60	+ 3·20
	dkbl	+ 0·40	+ 0·80	− 0·11	− 0·22	+ 1·89	+ 3·78
	v	+ 0·60	+ 1·20	+ 0·17	+ 0·34	+ 2·43	+ 4·86
25	*r*	+ 0·24	+ 0·96	+ 0·09	+ 0·36	+ 0·61	+ 2·44
	g	+ 0·35	+ 1·40	+ 0·25	+ 0·99	+ 0·91	+ 3·64
	gr	+ 0·67	+ 2·68	+ 0·36	+ 1·43	+ 1·13	+ 4·52
	hbl	+ 1·00	+ 4·01	+ 0·64	+ 2·54	+ 1·60	+ 6·40
	dkbl	+ 1·22	+ 4·89	+ 0·78	+ 3·09	+ 1·88	+ 7·52
12·5	*r*	+ 0·19	+ 1·52	+ 0·14	+ 1·11	+ 0·46	+ 3·68
	g	+ 0·26	+ 2·08	+ 0·25	+ 1·98	+ 0·66	+ 5·28
	gr	+ 0·53	+ 4·25	+ 0·46	+ 3·65	+ 0·96	+ 7·68
	hbl	+ 0·69	+ 5·53	+ 0·61	+ 4·84	+ 1·13	+ 9·03
	dkbl	+ 0·90	+ 7·21	+ 0·75	+ 5·95	+ 1·35	+ 10·79

c angenähert	Lichtart	Äthylenchlorid		Äthylidenchlorid		Chloräthylenchlorid	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
5	*r*	+ 0·18	+ 3·51	+ 0·07	+ 1·38	+ 0·22	+ 4·42
	g	+ 0·24	+ 4·68	+ 0·13	+ 2·57	+ 0·32	+ 6·42
	gr	+ 0·31	+ 6·05	+ 0·23	+ 4·55	+ 0·47	+ 9·43
	hbl	+ 0·46	+ 8·98	+ 0·30	+ 5·93	+ 0·50	+10·03
	dkbl	+ 0·51	+ 9·96	+ 0·37	+ 7·32	+ 0·61	+12·24
	v	+ 0·59	+11·52	+ 0·42	+ 8·31	+ 0·74	+14·85
2·5	*r*	+ 0·11	+ 4·29	+ 0·04	+ 1·58	+ 0·13	+ 5·22
	g	+ 0·14	+ 5·47	+ 0·08	+ 3·16	+ 0·17	+ 6·82
	gr	+ 0·18	+ 7·03	+ 0·13	+ 5·14	+ 0·24	+ 9·63
	hbl	+ 0·24	+ 9·37	+ 0·16	+ 6·33	+ 0·27	+10·84
	dkbl	+ 0·26	+10·15	+ 0·19	+ 7·52	+ 0·32	+12·84

c angenähert	Lichtart	Tetrachloräthan, sym.		Pentachloräthan	
		α	[α]	α	[α]
50	*r*	+ 0·85	+ 1·68	— 0·16	— 0·32
	g	+ 1·60	+ 3·16	+ 0·01	+ 0·02
	gr	+ 2·35	+ 4·64	+ 0·19	+ 0·38
	hbl	+ 2·95	+ 5·83	+ 0·60	+ 1·20
	dkbl	+ 3·60	+ 7·11	+ 0·88	+ 1·76
	v	+ 4·25	+ 8·39	+ 1·25	+ 2·50
25	*r*	+ 1·07	+ 4·23	+ 0·46	+ 1·84
	g	+ 1·39	+ 5·49	+ 0·70	+ 2·80
	gr	+ 1·89	+ 7·47	+ 0·87	+ 3·49
	hbl	+ 2·48	+ 9·80	+ 1·33	+ 5·33
	dkbl	+ 2·96	+ 11·69	+ 1·62	+ 6·49
12·5	*r*	+ 0·64	+ 5·06	+ 0·40	+ 3·21
	g	+ 0·80	+ 6·32	+ 0·60	+ 4·81
	gr	+ 1·17	+ 9·24	+ 0·78	+ 6·25
	hbl	+ 1·52	+ 12·01	+ 1·08	+ 8·65
	dkbl	+ 1·74	+ 13·75	+ 1·27	+ 10·18
5	*r*	+ 0·29	+ 6·04	+ 0·20	+ 4·00
	g	+ 0·39	+ 8·12	+ 0·30	+ 6·00
	gr	+ 0·57	+ 11·87	+ 0·40	+ 8·00
	hbl	+ 0·74	+ 15·41	+ 0·54	+ 10·80
	dkbl	+ 0·86	+ 17·91	+ 0·63	+ 12·60
	v	+ 0·97	+ 20·20	+ 0·70	+ 14·00
2·5	*r*	+ 0·15	+ 6·25	+ 0·12	+ 4·80
	g	+ 0·21	+ 8·75	+ 0·16	+ 6·40
	gr	+ 0·30	+ 12·49	+ 0·23	+ 9·20
	hbl	+ 0·39	+ 16·24	+ 0·28	+ 11·20
	dkbl	+ 0·44	+ 18·33	+ 0·32	+ 12·80

c angenähert	Lichtart	Chloressigsaures Äthyl		Monochlorbenzol		Dichlorbenzol	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 1·64	— 3·27	— 1·60	— 3·17	— 1·10	— 2·21
	g	— 1·96	— 3·91	— 1·90	— 3·77	— 1·35	— 2·72
	gr	— 2·16	— 4·30	— 2·10	— 4·16	— 1·45	— 2·92
	hbl	— 2·26	— 4·50	— 2·35	— 4·66	— 1·10	— 2·21
	dkbl	— 2·23	— 4·44	— 2·45	— 4·86	— 0·95	— 1·91
	v	— 2·16	— 4·30	— 2·60	— 5·15	— 0·80	— 1·61

c angenähert	Lichtart	Chloressigsaures Äthyl α	Chloressigsaures Äthyl [α]	Monochlorbenzol α	Monochlorbenzol [α]	Dichlorbenzol α	Dichlorbenzol [α]
25	*r*	— 0·63	— 2·51	— 0·43	— 1·70	— 0·25	— 1·01
	g	— 0·72	— 2·87	— 0·39	— 1·55	— 0·14	— 0·56
	gr	— 0·75	— 2·99	— 0·37	— 1·47	— 0·07	— 0·28
	hbl	— 0·75	— 2·99	— 0·33	— 1·31	+ 0·13	+ 0·52
	dkbl	— 0·70	— 2·79	— 0·25	— 0·99	+ 0·21	+ 0·85
12·5	*r*	— 0·26	— 2·07	0·00	0·00	+ 0·13	+ 1·05
	g	— 0·29	— 2·31	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·27	+ 2·17
	gr	— 0·30	— 2·39	+ 0·08	+ 0·63	+ 0·36	+ 2·90
	hbl	— 0·23	— 1·83	+ 0·20	+ 1·59	+ 0·48	+ 3·86
	dkbl	— 0·20	— 1·59	+ 0·30	+ 2·38	+ 0·60	+ 4·83
5	*r*	— 0·10	— 1·91	+ 0·07	+ 1·39	+ 0·10	+ 1·97
	g	— 0·11	— 2·10	+ 0·12	+ 2·39	+ 0·18	+ 3·54
	gr	— 0·12	— 2·29	+ 0·17	+ 3·38	+ 0·26	+ 5·12
	hbl	— 0·08	— 1·53	+ 0·22	+ 4·38	+ 0·34	+ 6·69
	dkbl	— 0·05	— 0·96	+ 0·30	+ 5·97	+ 0·42	+ 8·27
	v	— 0·01	— 0·19	+ 0·38	+ 7·57	+ 0·50	+ 9·84
2·5	*r*	— 0·04	— 1·53	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·09	+ 3·54
	g	— 0·01	— 0·38	+ 0·12	+ 4·78	+ 0·16	+ 6·30
	gr	+ 0·01	+ 0·38	+ 0·16	+ 6·37	+ 0·19	+ 7·48
	hbl	+ 0·04	+ 1·53	+ 0·21	+ 8·36	+ 0·25	+ 9·84
	dkbl	+ 0·06	+ 2·29	+ 0·24	+ 9·56	+ 0·29	+ 11·42

c angenähert	Lichtart	Benzylchlorid α	Benzylchlorid [α]	Benzalchlorid α	Benzalchlorid [α]	Benzotrichlorid α	Benzotrichlorid [α]
50	*r*	— 1·43	— 2·85	— 0·78	— 1·54		
	g	— 1·57	— 3·13	— 1·13	— 2·23		
	gr	— 1·68	— 3·35	— 1·25	— 2·47		
	hbl	— 1·91	— 3·81	— 1·36	— 2·69		
	dkbl	— 2·39	— 4·77	— 1·47	— 2·90		
	v	— 2·30	— 4·59	— 1·29	— 2·55		
25	*r*	— 0·49	— 1·95	— 0·37	— 1·46		
	g	— 0·51	— 2·03	— 0·31	— 1·22		
	gr	— 0·43	— 1·72	— 0·23	— 0·91		
	hbl	— 0·37	— 1·48	— 0·14	— 0·55		
	dkbl	— 0·33	— 1·32	— 0·05	— 0·20		
12·5	*r*	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·06	+ 0·47		
	g	+ 0·07	+ 0·56	+ 0·08	+ 0·63		
	gr	+ 0·13	+ 1·04	+ 0·15	+ 1·19		
	hbl	+ 0·18	+ 1·44	+ 0·24	+ 1·90		
	dkbl	+ 0·24	+ 1·91	+ 0·30	+ 2·37		
5	*r*	+ 0·04	+ 0·83	+ 0·05	+ 0·99	+ 0·06	+ 1·18
	g	+ 0·08	+ 1·65	+ 0·10	+ 1·99	+ 0·13	+ 2·56
	gr	+ 0·14	+ 2·89	+ 0·15	+ 2·98	+ 0·18	+ 3·54
	hbl	+ 0·19	+ 3·92	+ 0·20	+ 3·97	+ 0·24	+ 4·72
	dkbl	+ 0·24	+ 4·95	+ 0·25	+ 4·97	+ 0·28	+ 5·51
	v	+ 0·30	+ 6·19	+ 0·32	+ 6·36	+ 0·33	+ 6·49
2·5	*r*	+ 0·03	+ 1·24	+ 0·04	+ 1·59	+ 0·07	+ 2·75
	g	+ 0·06	+ 2·48	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·15	+ 5·90
	gr	+ 0·11	+ 4·54	+ 0·13	+ 5·16	+ 0·19	+ 7·48
	hbl	+ 0·15	+ 6·19	+ 0·18	+ 7·15	+ 0·24	+ 9·44
	dkbl	+ 0·18	+ 7·43	+ 0·22	+ 8·74	+ 0·27	+ 10·62

c angenähert	Lichtart	Äthylbromid		Äthylenbromid		Tetrabromäthan, sym.	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	− 1·31	− 2·61	+ 0·28	+ 0·56	+ 1·23	+ 2·45
	g	− 1·54	− 3·07	+ 0·62	+ 1·24	+ 1·68	+ 3·34
	gr	− 1·60	− 3·19	+ 0·85	+ 1·70	+ 2.33	+ 4·64
	hbl	− 1·54	− 3·07	+ 1·37	+ 2·75	+ 3·11	+ 6·19
	dkbl	− 1·45	− 2·89	+ 1·83	+ 3·67	+ 3·91	+ 7·78
	v	− 1·31	− 2·61	+ 2·36	+ 4·73	+ 4·58	+ 9·11
25	*r*	− 0·38	− 1·52	+ 0·64	+ 2·57	+ 1·37	+ 5.45
	g	− 0·32	− 1·28	+ 0·88	+ 3·53	+ 1·78	+ 7·08
	gr	− 0·23	− 0·92	+ 1·25	+ 5·01	+ 2·41	+ 9·59
	hbl	− 0·13	− 0·52	+ 1·68	+ 6·73	+ 3·06	+ 12·17
	dkbl	− 0·05	− 0·20	+ 2·11	+ 8·46	+ 3·62	+ 14·40
12·5	*r*	− 0·06	− 0·48	+ 0·47	+ 3·77	+ 1·00	+ 7·96
	g	0·00	0·00	+ 0·69	+ 5·53	+ 1·28	+ 10·19
	gr	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·86	+ 6·89	+ 1·59	+ 12·65
	hbl	+ 0·08	+ 0·64	+ 1·21	+ 9·70	+ 2·02	+ 16·07
	dkbl	+ 0·11	+ 0·88	+ 1·47	+ 11·78	+ 2·35	+ 18·70
5	*r*	− 0·01	− 0·20	+ 0·25	+ 5·08	+ 0·42	+ 8·56
	g	+ 0·03	+ 0·61	+ 0·39	+ 7·92	+ 0·58	+ 11·82
	gr	+ 0·08	+ 1·62	+ 0·51	+ 10·36	+ 0·72	+ 14·68
	hbl	+ 0·12	+ 2·43	+ 0·69	+ 14·01	+ 0·84	+ 17·13
	dkbl	+ 0·16	+ 3·24	+ 0·78	+ 15·84	+ 0·98	+ 19·98
	v	+ 0·19	+ 3·85	+ 0·90	+ 18·27	+ 1·19	+ 24·26
2·5	*r*	0·00	0·00	+ 0·16	+ 6·50	+ 0·21	+ 8·56
	g	+ 0·02	+ 0·81	+ 0·22	+ 8·93	+ 0·29	+ 11·82
	gr	+ 0·05	+ 2·03	+ 0·29	+ 11·78	+ 0·36	+ 14·68
	hbl	+ 0·07	+ 2·84	+ 0·38	+ 15·43	+ 0·42	+ 17·13
	dkbl	+ 0·09	+ 3·65	+ 0·44	+ 17·87	+ 0·49	+ 19·98

c angenähert	Lichtart	Chlorkohlensaures Äthyl		Benzoylchlorid	
		α	[α]	α	[α]
50	*r*	− 1·82	− 3·65	− 1·63	− 3·28
	g	− 2·12	− 4·25	− 2·01	− 4·05
	gr	− 2·40	− 4·81	− 2·18	− 4·39
	hbl	− 2·59	− 5·19	− 2·25	− 4·53
	dkbl	− 2·62	− 5·25	− 2·24	− 4·51
	v	− 2·52	− 5·05	− 2·15	− 4·33
25	*r*	− 0·73	− 2·93	− 0·55	− 2·21
	g	− 0·80	− 3·21	− 0·62	− 2·50
	gr	− 0·86	− 3·45	− 0·59	− 2·38
	hbl	− 0·86	− 3·45	− 0·56	− 2·25
	dkbl	− 0·77	− 3·09	− 0·52	− 2·09
12·5	*r*	− 0·31	− 2·48	− 0·13	− 1·05
	g	− 0·34	− 2·73	− 0·16	− 1·29
	gr	− 0·33	− 2·65	− 0·13	− 1·05
	hbl	− 0·29	− 2·32	− 0·09	− 0·72
	dkbl	− 0·24	− 1·92	− 0·05	− 0·40

c angenähert	Lichtart	Chlorkohlensaures Äthyl		Benzoylchlorid	
		α	[α]	α	[α]
5	*r*	— 0·10	— 2·02	— 0 01	— 0·21
	g	— 0·08	— 1·62	0 00	0·00
	gr	— 0·06	— 1·21	+ 0·01	+ 0·21
	hbl	— 0·04	— 0·81	+ 0·03	+ 0·62
	dkbl	— 0·03	— 0·61	+ 0·04	+ 0·83
	v	+ 0·01	+ 0·20	+ 0·06	+ 1·25
2·5	*r*	— 0·04	— 1·62	+ 0 04	+ 1·66
	g	— 0·02	— 0·81	+ 0·05	+ 2·08
	gr	— 0·01	— 0·40	+ 0·06	+ 2·50
	hbl	0·00	0·00	+ 0·08	+ 3·33
	dkbl	+ 0·01	+ 0·40	+ 0·09	+ 3·75

c angenähert	Lichtart	Bromoform		Äthyljodid	
		α	[α]	α	[α]
50	*r*	+ 0·02	— 0·04	— 1·08	— 2·16
	g	+ 0·09	+ 0·18	— 1·16	— 2·32
	gr	+ 0·27	+ 0·53	— 1·20	— 2·40
	hbl	+ 0·77	+ 1·52	— 1·19	— 2·38
	dkbl	+ 1·09	+ 2·16	— 1·05	— 2·10
	v	+ 1·40	+ 2·77	— 0·90	— 1·80
25	*r*	+ 0·40	+ 1·58	— 0·26	— 1·04
	g	+ 0·63	+ 2·49	— 0·20	— 0·80
	gr	+ 0 84	+ 3·33	— 0·09	— 0·36
	hbl	+ 1·18	+ 4·67	+ 0·03	+ 0·12
	dkbl	+ 1·37	+ 5·43	+ 0·10	+ 0·40
12·5	*r*	+ 0·31	+ 2·46	0·00	0·00
	g	+ 0·48	+ 3·80	+ 0·09	+ 0·72
	gr	+ 0·65	+ 5·15	+ 0·16	+ 1·28
	hbl	+ 0·80	+ 6·34	+ 0·26	+ 2·08
	dkbl	+ 0·93	+ 7·37	+ 0·32	+ 2·56
5	*r*	+ 0·25	+ 5·14	+ 0·03	+ 0·62
	g	+ 0 30	+ 6·17	+ 0·09	+ 1·85
	gr	+ 0·37	+ 7·61	+ 0·16	+ 3·28
	hbl	+ 0·45	+ 9·25	+ 0·21	+ 4·31
	dkbl	+ 0·49	+ 10·07	+ 0·24	+ 4·93
	v	+ 0·52	+ 10·69	+ 0·28	+ 5·75
2·5	*r*	+ 0·06	+ 2·47	+ 0·05	+ 2·05
	g	+ 0·08	+ 3·29	+ 0·08	+ 3·28
	gr	+ 0·11	+ 4·52	+ 0·11	+ 4·52
	hbl	+ 0·14	+ 5·76	+ 0·13	+ 5·34
	dkbl	+ 0·16	+ 6·58	+ 0·15	+ 6·16

c angenähert	Lichtart	Brombenzol		Jodbenzol		Fluorbenzol	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 1·60	— 3·95	— 2·25	— 4·49	— 1·93	— 3·84
	g	— 2·15	— 4·24	— 2·50	— 4·99	— 2·17	— 4·32
	gr	— 2·25	— 4·44	— 2·65	— 5·29	— 2·62	— 5·21
	hbl	— 2·50	— 4·93	— 3·00	— 5·99	— 3·00	— 5·97
	dkbl	— 2·70	— 5·33	— 3·25	— 6·49	— 3·42	— 6·80
	v	— 2·45	— 4·84	— 3·45	— 6·89	— 3·60	— 7·16

c angenähert	Lichtart	Brombenzol α	Brombenzol [α]	Jodbenzol α	Jodbenzol [α]	Fluorbenzol α	Fluorbenzol [α]
25	*r*	— 0·58	— 2·29	— 0·72	— 2·88	— 0·71	— 2·82
	g	— 0·65	— 2·57	— 0·82	— 3·27	— 0·84	— 3·34
	gr	— 0·60	— 2·37	— 0·87	— 3·47	— 0·86	— 3·42
	hbl	— 0·53	— 2·09	— 0·93	— 3·71	— 0·90	— 3·58
	dkbl	— 0·50	— 1·97	— 1·00	— 3·99	— 0·84	— 3·34
12·5	*r*	— 0·02	— 0·16	— 0·10	— 0·80	— 0·11	— 0·88
	g	+ 0·02	+ 0·16	— 0·13	— 1·04	— 0·14	— 1·11
	gr	+ 0·07	+ 0·55	— 0·10	— 0·80	— 0·10	— 0·80
	hbl	+ 0·11	+ 0·87	— 0·08	— 0·64	— 0·06	— 0·48
	dkbl	+ 0·13	+ 1·03	— 0·06	— 0·48	— 0·04	— 0·32
5	*r*	+ 0·03	+ 0·61	— 0·03	— 0·62	— 0·03	— 0·61
	g	+ 0·08	+ 1·64	+ 0·03	+ 0·62	— 0·01	— 0·20
	gr	+ 0·14	+ 2·86	+ 0·08	+ 1·66	+ 0·01	+ 0·20
	hbl	+ 0·20	+ 4·09	+ 0·17	+ 3·53	+ 0·03	+ 0·61
	dkbl	+ 0·25	+ 5·11	+ 0·25	+ 5·19	+ 0·05	+ 1·01
	v	+ 0·30	+ 6·14	+ 0·32	+ 6·65	+ 0·07	+ 1·42
2·5	*r*	+ 0·03	+ 1·23	+ 0·08	+ 3·32		
	g	+ 0·08	+ 3·27	+ 0·13	+ 5·40		
	gr	+ 0·14	+ 5·73	+ 0·19	+ 7·89		
	hbl	+ 0·20	+ 8·18	+ 0·24	+ 9·97		
	dkbl	+ 0·23	+ 9·41	+ 0·28	+ 11·63		

c angenähert	Lichtart	*o*-Fluortoluol α	*o*-Fluortoluol [α]	*p*-Fluortoluol α	*p*-Fluortoluol [α]	*p*-Fluorxylol α	*p*-Fluorxylol [α]
50	*r*	— 2·14	— 4·29	— 1·80	— 3·60	— 2·00	— 4·00
	g	— 2·57	— 5·15	— 2·14	— 4·28	— 2·40	— 4·80
	gr	— 2·87	— 5·75	— 2·39	— 4·78	— 2·70	— 5·40
	hbl	— 3·23	— 6·74	— 2·49	— 4·98	— 2·95	— 5·90
	dkbl	— 3·36	— 6·73	— 2·56	— 5·12	— 3·03	— 6·06
	v	— 3·29	— 6·59	— 2·45	— 4·90	— 2·93	— 5·86
25	*r*	— 0·72	— 2·88	— 0·49	— 1·96	— 0·66	— 2·64
	g	— 0·84	— 3·37	— 0·57	— 2·28	— 0·77	— 3·08
	gr	— 0·96	— 3·85	— 0·62	— 2·48	— 0·85	— 3·40
	hbl	— 0·93	— 3·73	— 0·56	— 2·24	— 0·85	— 3·40
	dkbl	— 0·91	— 3·65	— 0·52	— 2·08	— 0·81	— 3·24
12·5	*r*	— 0·21	— 1·68	— 0·14	— 1·12	— 0·18	— 1·44
	g	— 0·23	— 1·84	— 0·09	— 0·72	— 0·20	— 1·60
	gr	— 0·21	— 1·68	— 0·05	— 0·40	— 0·18	— 1·44
	hbl	— 0·15	— 1·20	0·00	0·00	— 0·12	— 0·96
	dkbl	— 0·11	— 0·88	+ 0·03	+ 0·24	— 0·08	— 0·64
5	*r*			+ 0·04	+ 0·75		
	g			+ 0·08	+ 1·50		
	gr			+ 0·11	+ 2·06		
	hbl			+ 0·17	+ 3·18		
	dkbl			+ 0·21	+ 3·93		
	v			+ 0·27	+ 5·05		

c angenähert	Lichtart	Chloral α	Chloral [α]	Bromal α	Bromal [α]	Acetylchlorid α	Acetylchlorid [α]	l
50	*r*	— 6·21	— 61·22	— 4·25	— 42·04	— 2·40	— 23·90	0·2
	g	— 7·82	— 77·09	— 5·30	— 52·42	— 2·95	— 29·38	
	gr	— 9·46	— 93·26	— 6·54	— 64·69	— 3·48	— 34·66	
	hbl	— 11·78	— 116·13	— 7·87	— 77·84	— 4·16	— 41·44	
	dkbl	— 13·07	— 128·85	— 8·55	— 84·57	— 4·56	— 45·42	
	v	— 14·35	— 141·47	— 9·36	— 92·58	— 5·06	— 50·40	
25	*r*	— 3·27	— 64·17	— 2·52	— 50·12	— 1·26	— 25·10	0·2
	g	— 4·08	— 80·07	— 3·25	— 64·63	— 1·53	— 30·48	
	gr	— 4·95	— 97·14	— 3·91	— 77·76	— 1·79	— 35·66	
	hbl	— 6·29	— 123·44	— 4·55	— 90·49	— 2·13	— 42·43	
	dkbl	— 6·85	— 134·43	— 5·06	— 100·63	— 2·33	— 46·42	
	v	— 7·46	— 146·40	— 5·54	— 110·17			
12·5	*r*	— 1·50	— 59·12	— 1·49	— 58·24	— 3·07	— 24·46	
	g	— 1·90	— 74·88	— 1·81	— 70·75	— 3·75	— 29·88	
	gr	— 2·39	— 94·19	— 2·16	— 84·43	— 4·40	— 35·06	
	hbl	— 2·93	— 115·47	— 2·57	— 100·46	— 5·25	— 41·83	
	dkbl	— 3·19	— 125·72	— 2·85	— 111·41	— 5·75	— 45·82	
	v	— 3·52	— 138·72	— 3·17	— 123·92			
		l=0·2*dcm*		*l*=0·2*dcm*				
5	*r*	— 2·90	— 58·80	— 2·97	— 61·54	— 1·10	— 20·27	
	g	— 3·68	— 74·61	— 3·67	— 76·05	— 1·38	— 25·43	
	gr	— 4·62	— 93·67	— 4·32	— 89·52	— 1·60	— 29·49	
	hbl	— 5·67	— 114·95	— 5·06	— 104·85	— 1·95	— 35·94	
	dkbl	— 6·18	— 125·29	— 5·46	— 113·14	— 2·10	— 38·70	
	v	— 6·80	— 137·86	— 6·00	— 124·33	— 2·27	— 41·84	
2·5	*r*	— 1·38	— 56·30	— 1·49	— 61·65	— 0·54	— 19·90	
	g	— 1·75	— 71·40	— 1·84	— 76·13	— 0·68	— 25·06	
	gr	— 2·11	— 86·09	— 2·17	— 89·78	— 0·79	— 29·12	
	hbl	— 2·63	— 107·30	— 2·54	— 105·09	— 0·96	— 35·39	
	dkbl	— 2·85	— 116·28	— 2·74	— 113·36	— 1·03	— 37·97	
	v	— 3·19	— 130·15	— 3·01	— 124·53			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Methylenchlorid	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Dichloräthylen	Trichloräthylen	Perchloräthylen
50·710	50·251	50·321	50·088	50·555	—
25·355	25·1255	25·1605	25·044	25·2775	—
12·6775	12·5628	12·5803	12·522	12·6388	—
5·421	4·949	4·985	5·011	4·911	4·902
2·7105	2·487	2·4925	2·5055	2·4555	2·451

Äthylenchlorid	Äthylidenchlorid	Chloräthylenchlorid	Tetrachloräthan, sym	Pentachloräthan	Chloressigsaures Äthyl
49·917	50·443	50·031	50·626	49·915	50·184
24·9585	25·2215	25·0155	25·313	24·9575	25·092
12·4793	12·6108	12·5078	12·6565	12·4788	12·546
5·123	5·056	4·983	4·802	5·001	5·232
2·5615	2·528	2·4915	2·401	2·5005	2·616

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monochlorbenzol	Dichlorbenzol	Benzylchlorid	Benzalchlorid	Benzotrichlorid	Äthylbromid
50·442	49·699	50·133	50·625	—	50·158
25·221	24·8495	25·0665	25·3125	—	25·079
12·6105	12·4248	12·5333	12·6563	—	12·5395
5·023	5·081	4·847	5·035	5·083	4·937
2·5115	2·5405	2·4235	2·5175	2·5415	2·4685

Äthylenbromid	Tetrabromäthan, sym	Chlorkohlensaures Äthyl	Benzoylchlorid	Bromoform	Äthyljodid
49·896	50·267	49·905	49·672	50·506	49·958
24·948	25·1335	24·9525	24·836	25·253	24·979
12·474	12·5668	12·4763	12·418	12·6265	12·4895
4·925	4·905	4·941	4·805	4·865	4·871
2·4625	2·4525	2·4705	2·4025	2·4325	2·4355

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Brombenzol	Jodbenzol	Fluorbenzol	*o*-Fluortoluol	*p*-Fluortoluol
50·666	50·082	50·259	49·915	50·047
25·333	25·041	25·1295	24·9575	25·0235
12·6665	12·5205	12·5648	12·4788	12·5118
4·889	4·815	4·941	—	5·346
2·4445	2·4075	—	—	—

p-Fluorxylol	Acetylchlorid	Chloral	Bromal
50·003	50·199	50·718	50·550
25·0015	25·0995	25·478	25·142
12·5008	12·5498	12·687	12·791
—	5·426	4·932	4·826
—	2·713	2·451	2·417

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Chloral α	Chloral [α]	Bromal α	Bromal [α]	*l*
50	*r*	+ 5·24	+ 51·71	+ 2·70	+ 26·96	0·2
	g	+ 6·61	+ 65·23	+ 3·21	+ 32·05	
	gr	+ 7·74	+ 76·38	+ 3·85	+ 38·44	
	hbl	+ 9·36	+ 92·37	+ 4·54	+ 45·33	
	dkbl	+ 9·99	+ 98·58	+ 4·76	+ 47·53	
	v	+ 10·92	+ 107·76	+ 5·04	+ 50·33	
25	*r*	+ 3·08	+ 58·77	+ 1·67	+ 32·93	0·2
	g	+ 3·71	+ 70·79	+ 2·18	+ 42·99	
	gr	+ 4·46	+ 85·10	+ 2·54	+ 50·09	
	hbl	+ 5·39	+ 102·84	+ 2·90	+ 57·19	
	dkbl	+ 5·92	+ 112·95	+ 3·11	+ 61·33	
	v	+ 6·51	+ 124·21	+ 3·41	+ 67·25	

c angenähert	Lichtart	Chloral α	Chloral [α]	Bromal α	Bromal [α]	l
12·5	r	+ 1·49	+ 56·56	+ 4·55	+ 36·07	
	g	+ 1·82	+ 69·09	+ 5·81	+ 46·05	
	gr	+ 2·15	+ 81·61	+ 6·72	+ 53·27	
	hbl	+ 2·67	+ 101·35	+ 7·60	+ 60·24	
	dkbl	+ 2·85	+ 108·18	+ 7·99	+ 63·33	
	v	+ 3·15	+ 119·57	+ 8·53	+ 67·61	
		l = 2 dcm				
5	r	+ 2·98	+ 55·92	+ 1·91	+ 37·51	
	g	+ 3·65	+ 68·49	+ 2·45	+ 48·11	
	gr	+ 4·32	+ 81·07	+ 2·82	+ 55·38	
	hbl	+ 5·33	+ 100·02	+ 3·25	+ 63·83	
	dkbl	+ 5·74	+ 107·71	+ 3·48	+ 68·34	
	v	+ 6·33	+ 118·78	+ 3·70	+ 72·66	
2·5	r	+ 1·47	+ 55·30	+ 1·00	+ 37·79	
	g	+ 1·80	+ 67·72	+ 1·28	+ 48·37	
	gr	+ 2·13	+ 80·14	+ 1·48	+ 55·93	
	hbl	+ 2·64	+ 99·32	+ 1·69	+ 63·87	
	dkbl	+ 2·84	+ 106·85	+ 1·82	+ 68·78	
	v	+ 3·13	+ 117·76	+ 1·93	+ 72·94	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Bromal
50·668	50·073
26·206	25·355
13·172	12·616
5·329	5·092
2·658	2·646

Wie man aus der Zahl der angestellten Untersuchungen ersieht, boten die Halogenderivate der organischen Verbindungen ein besonders reichhaltiges Versuchsmaterial, da eine grosse Anzahl derselben bei der Versuchstemperatur flüssig ist.

Die Tabellen zu Anfang dieses Abschnittes sind nach folgenden Gesichtspunkten zusammengestellt: Die ersten derselben enthalten Derivate immer derselben Verbindung, in der der Reihe nach ein, zwei, drei bis fünf Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind. Die darauf folgenden Tabellen enthalten einzelne aliphatische und aromatische Chlorderivate, sowie Verbindungen mit den andern Halogenen Brom, Jod und Fluor. Die letzten beiden Tabellen endlich enthalten Verbindungen, die in der Beeinflussung der Drehungsgrösse ein abnormales Verhalten zeigen.

Von den angewandten Lösungsmitteln waren einige der aliphatischen Chlorderivate vom Konsortium für elektro-chemische Industrie G. m. b. H. Nürnberg bezogen. Die Fluorderivate entstammten der chemischen Fabrik Humann & Teisler, Dohna, Sachsen.

Bei den Fluorderivaten wurden der Kostbarkeit des Materials wegen nur drei oder vier Konzentrationen untersucht, beim Perchloräthylen und Benzotrichlorid gestattete die geringe Löslichkeit des Esters nur die Herstellung der beiden schwächsten Konzentrationen.

Wenn man das ganze Versuchsmaterial der Halogenderivate mit Ausnahme der zuletzt angeführten drei Lösungsmittel übersieht, so findet man ganz allgemein bei jeder Substitution durch die Halogengruppe in der Lösung des Äpfelsäureesters alsdann eine Tendenz zur Drehungsumkehr. Analoge Verhältnisse scheint auch der Weinsäureester zu zeigen[1]). Bei Einführung weiterer Halogenatome in das Molekül des Lösungsmittels zeigte sich bei den Chlorderivaten eine Erhöhung dieser Tendenz, und zwar erreichte sie bei Anwesenheit von vier Chloratomen ein Maximum und nahm dann rasch ab.

Diese Verhältnisse soll für 19 der untersuchten Lösungsmittel die folgende Kurventafel illustrieren. Es werden auf derselben wie gewöhnlich durch die Ordinatenachse die spezifischen Drehungen bestimmt, auf der Abszissenachse sind die verschiedenen Lösungsmittel der Anzahl der Chloratome entsprechend der Reihe nach abgetragen; so finden sich in der ersten Gruppe die Lösungsmittel ohne Chloratom, für die sich die Drehungsbestimmungen in den vorhergehenden Tabellen finden — es geschah dies, um auch den sehr charakteristischen Einfluss der ersten Halogensubstituierung zu illustrieren — in der zweiten die mit einem Chloratom, in der dritten, die mit zwei Chloratomen usw. vereinigt. Die angegebenen Werte sind die bei gelbem Licht und der Konzentration 5 gefundenen.

Lösungsmittel	[α]	Lösungsmittel	[α]
Essigsaures Äthyl	— 8·13°	Chloressigsaures Äthyl	— 2·10°
Benzol	— 2·78	Monochlorbenzol	+ 2·39
Toluol	— 0·78	Benzylchlorid	+ 1·65

Lösungsmittel	[α]	Lösungsmittel	[α]
Dichlorbenzol	+ 3·54°		
Benzalchlorid	+ 1·99	Benzotrichlorid	+ 2·56°
Methylenchlorid	+ 2·03	Chloroform	+ 3·23
Dichloräthylen	+ 2·79	Trichloräthylen	+ 5·09
Äthylenchlorid	+ 4·68	Chloräthylenchlorid	+ 6·42

Lösungsmittel	[α]	Lösungsmittel	[α]
Tetrachlorkohlenstoff	+ 4·21°		
Perchloräthylen	+ 5·30		
Tetrachloräthan	+ 8·12	Pentachloräthan	+ 6·00°

[1]) Rothgiesser, loc. cit. S. 38.

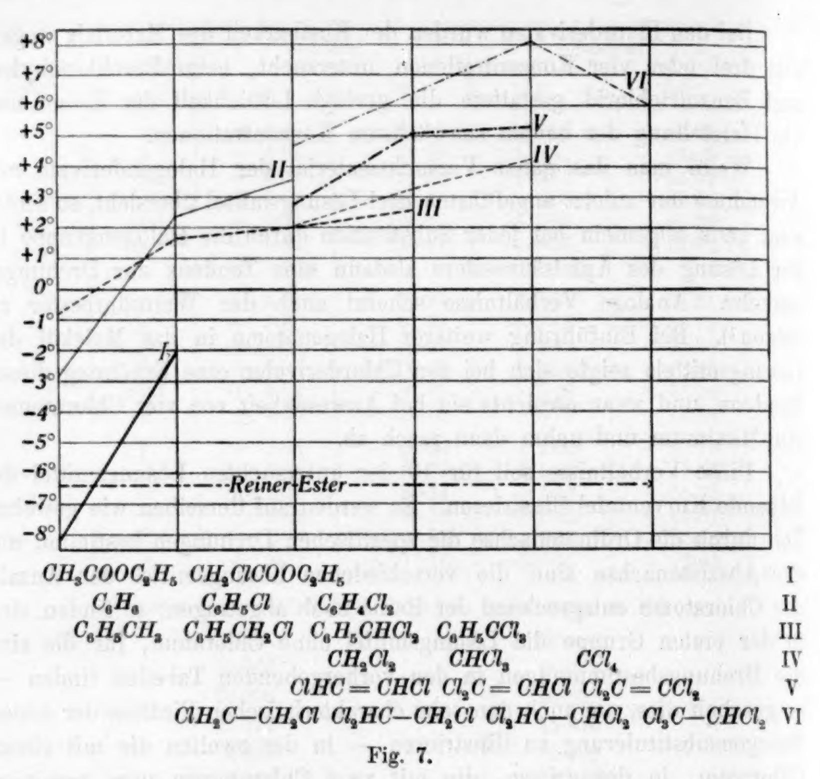


Fig. 7.

Die Kurven zeigen deutlich das Auftreten und die Zunahme einer Tendenz zur Rechtsdrehung bei den Chlorderivaten des Essigesters, des Benzols, des Toluols, des Methans, des Äthylens und des Äthans. Ausserdem erkennt man den schon vorher erwähnten Eintritt eines Maximums der Rechtsdrehung bei dem Gehalt von vier Chloratomen in der Reihe des Äthans. Auch in der Reihe des Äthylens beweist die nur schwache Steigerung der Rechtsdrehung, die beim Übergang von der dreifach- zur vierfach substituierten Verbindung stattfindet, die Nähe des Maximums der Einwirkung, wie es bei der Kurve der Äthanderivate durch die Einführung des fünften Chloratoms tatsächlich erkennbar wird. Einige der beim Tetrachlorkohlenstoff beobachteten Werte zeigen bereits auch schon dem Chloroform gegenüber eine Verminderung der Rechtsdrehung. Im übrigen weisen aber alle gefundenen Werte dieselben Verhältnisse auf, wie sie durch die in obiger Kurventafel gegebene Farbe und Konzentration illustriert werden.

Die Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich auch bei all diesen Derivaten wiederum in den Dispersionskurven besonders deutlich aus.

Bei den einfach substituierten Derivaten sind die Dispersionskurven der Lösungen in den stärkern Konzentrationen noch anomal, während sie bei den mehrfach substituierten Derivaten bereits steigend sind, also vollkommen positiven Charakter zeigen. So ist z. B. die Rotationsdispersion beim Methylenchlorid in der Konzentration 50 noch anomal, dagegen beim Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bereits steigend: beim Dichloräthylen liegt in der Konzentration 50 das Maximum der Dispersionskurve im Grün, während es beim Trichloräthylen bereits nach dem Gelb gewandert ist, und damit der Dispersionskurve eine fast vollkommen steigende Tendenz gegeben hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den andern durch die Kurven bezeichneten Reihen.

Interesse bietet auch der Vergleich der beiden isomeren Derivate des Äthans, des Äthylen- und des Äthylidenchlorids. Es ist dieser Konstitutionsunterschied der Lösungsmittel von ziemlich beträchtlicher Bedeutung bei dem Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters, und zwar ist die Tendenz zur Drehungsumkehr in dem Falle, wo beide Chloratome an demselben Kohlenstoffatom haften, besonders in den schwächern Konzentrationen deutlich abgeschwächt. Auch in den Dispersionskurven spricht sich dies wiederum deutlich aus: beim Äthylenchlorid ist in der Konzentration 50 die Dispersionskurve bereits vollkommen steigend, während sie beim Äthylidenchlorid noch anomal mit einem Maximum im Gelb ist.

Das chlorkohlensaure Äthyl, das von den aliphatischen Chlorderivaten noch keine Erwähnung gefunden hat, zeigt vollkommen analoge Verhältnisse und besitzt wohl sicherlich dem allerdings nicht untersuchten Kohlensäureester gegenüber eine verstärkte Tendenz zur Drehungsumkehr.

Auch bei dem aromatischen Chlorderivat, dem Benzoylchlorid, liegen die Verhältnisse analog.

Was nun endlich die Verbindungen mit den andern Halogenen Brom, Jod und Fluor angeht, so zeigen sie im allgemeinen dieselbe Art der Drehungsbeeinflussung wie die Chlorderivate, besonders deutlich geht dies aus der untersuchten Reihe

Äthylbromid, Äthylenbromid, Tetrabromäthan

hervor, in der ebenso wie bei der analogen Reihe der Chlorderivate jede neue Substituierung eine Erhöhung der Tendenz zur Drehungsumkehr mit sich bringt. Die Rechtsdrehung des Esters im Tetrabromäthan ist höher als die im Tetrachloräthan, es hat dies vielleicht darin seinen Grund, dass das Maximum der Drehungsbeeinflussung nicht wie beim Chlor bereits in der vierfach substituierten Verbindung zu suchen ist.

Eine gesetzmässige Verschiebung in dem Einfluss auf die Drehung durch die Einführung der verschiedenen Halogene in dasselbe Lösungsmittel ist nicht zu verzeichnen, wie der Vergleich der in

Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol und Fluorbenzol

gefundenen Werte beweist; denn die Dispersionskurven der Lösungen in diesen Derivaten schneiden einander, wenn man die analogen Konzentrationen sämtlich miteinander vergleichen wollte.

Interesse bietet noch die Verschiedenheit der Drehungsbeeinflussung bei den Stellungsisomeren des Fluortoluols. Die Fluorgruppe in *p*-Stellung ruft eine schwächere Tendenz zur Drehungsumkehr hervor, als die in *o*-Stellung. Vergleicht man die beiden gefundenen Drehungswerte mit denen der Lösungen in Benzylchlorid, so zeigt sich, wenn ein Vergleich trotz des verschiedenen Halogenatoms gestattet ist, worauf allerdings die andern Untersuchungen hindeuten, dass die Wirkung des Halogenatoms in der Seitenkette analog seiner sonstigen chemischen Reaktionsfähigkeit bedeutend stärker ist, als der Einfluss des im Kern substituierten.

Wenn man alle Tabellen, die die mit den Halogenderivaten angestellten Versuchsreihen enthalten, übersieht, so muss sofort das abnorme Verhalten des Chlorals, Bromals und des Acetylchlorids auffallen. Es verursachen nämlich diese Verbindungen nicht nur nicht keine Drehungsumkehr, sondern die mit ihren Lösungen erhaltenen Werte sind, abgesehen von einem anorganischen Lösungsmittel die höchsten Linksdrehungen, resp. beim Weinsäureester die höchsten Rechtsdrehungen, die überhaupt erhalten wurden. Doch liegt auch hier wiederum dieses abnorme Verhalten ähnlich wie bei der Ameisensäure in der ganzen Entstehungsweise der erhaltenen Drehungswinkel begründet. Die Ester lösen sich in diesen Halogenderivaten unter Wärmeentwicklung, die bei den schwächern Konzentrationen und beim Bromal kaum merkbar war. Ausserdem zeigten die Lösungen die Erscheinung der Mutarotation in ganz besonders deutlicher Weise.

Im Acetylchlorid, das nur für den Äpfelsäureester als Lösungsmittel in Verwendung kam, löste sich dieser unter starker Erwärmung und Salzsäureentwicklung, so dass die Überführung der Lösung in die Polarisationsröhre erst einige Zeit nach der Mischung erfolgen konnte. Alsdann zeigten die Lösungen keine Mutarotation mehr, doch sind die abnormen Verhältnisse bei der Mischung mit diesem Lösungsmittel wohl dazu geeignet, die Ausnahmestellung des Acetylchlorids den andern Chlorderivaten gegenüber zu erklären. Die einfachste Annahme ist in diesem Falle wohl, dass die für das Acetylchlorid charakteristische

Reaktion, die Acetylierung der freien Hydroxylgruppe des Esters, stattgefunden hat. Die Isolierung der entstehenden Verbindung gehörte nicht zu den Aufgaben vorliegender Arbeit, doch zeigen die hohen hierbei erhaltenen Drehungswerte viel Ähnlichkeit mit den von Walden[1]) für den Acetyläpfelsäuredimethylester gefundenen Werten.

Die folgenden Tabellen geben einige der Drehungswerte aus der Beobachtung der Mutarotation der beiden Ester in Chloral und Bromal. Die Arbeitsweise war die bei der Besprechung der Ameisensäure angegebene, die Ablesungen erfolgten wiederum bei rotem Lichtfilter, was sich in diesem Falle als besonders vorteilhaft erwies, da die Ablesewinkel bei den stärkern Konzentrationen das Gebiet von —35 bis +26° umfassten.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12\cdot5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	—	—	+ 0·10	+ 0·39	— 0·20	— 1·58
	5 „	— 2·50	— 4·93	— 0·93	— 3·65	— 0·80	— 6·31
	10 „	— 4·40	— 8·68	— 1·90	— 7·46	—	—
	15 „	— 5·58	— 11·00	— 3·48	— 13·66	— 2·68	— 21·12
	20 „	— 6·62	— 13·05	— 4·99	— 19·59	— 4·28	— 33·74
	35 „	— 9·62	— 18·97	— 8·70	— 34·15	— 5·40	— 42·56
	50 „	— 12·53	— 24·71	— 11·22	— 44·04	— 6·80	— 53·60
	80 „	— 17·55	— 34·60	— 14·53	— 57·03	— 7·88	— 62·11
	120 „	— 22·20	— 43·77	— 16·83	— 66·06	— 8·80	— 69·36
	180 „	— 27·09	— 53·41	— 18·39	— 72·18	— 9·43	— 74·33
	240 „	— 29·97	— 59·09	—	—	— 9·63	— 75·90
	300 „	—	—	—	—	—	—
2. Tag	—	— 35·46	— 69·92	— 18·96	— 74·42	—	—
	—	— 34·92	— 68·85	— 18·66	— 73·24	—	—
	—	— 34·61	— 68·24	— 18·55	— 72·81	—	—
3. Tag	—	— 33·64	— 66·33	— 17·75	— 69·67	— 8·85	— 69·76
	—	—	—	—	—	— 8·65	— 68·16
4. Tag	—	— 33·03	— 65·12	— 16·67	— 65·43	— 8·46	— 66·68
5. Tag	—	— 31·05	— 61·22	— 16·35	— 64·17	— 7·50	— 59·12
6. Tag	—	— 31·05	— 61·22	— 16·35	— 64·17	— 7·50	— 59·12

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2\cdot5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·07	+ 1·42	+ 0·03	+ 1·22
	5 „	— 0·38	— 7·70	— 0·20	— 8·16
	10 „	— 1·10	— 22·30	—	—

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 366 (1905).

Seit der Mischung verflossene Zeit		c = 5 α_R	$[\alpha]_R$	c = 2·5 α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	15 Min.	—	—	— 0·84	— 34·27
	20 „	— 1·68	— 34·06	—	—
	35 „	— 2·31	— 46·84	— 1·29	— 52·63
	50 „	— 2·60	— 52·72	— 1·45	— 59·16
	80 „	— 3·09	— 62·65	— 1·62	— 66·10
	120 „	— 3·49	— 70·76	— 1·78	— 72·62
	180 „	— 3·65	— 74·01	— 1·89	— 77·11
	240 „	— 3·70	— 75·02	— 1·80	— 73·44
	300 „	— 3·70	— 75·02	—	—
2. Tag	—	—	—	— 1·53	— 62·42
3. Tag	—	— 3·17	— 64·27	—	—
	—	— 3·05	— 61·84	—	—
4. Tag	—	— 3·05	— 61·84	— 1·38	— 56·30
5. Tag	—	—	—	— 1·38	— 56·30
6. Tag	—	—	—	—	—

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Chloral
50·718	4·932
25·478	2·451
12·687	

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		c = 50 α_R	$[\alpha]_R$	c = 25 α_R	$[\alpha]_R$	c = 12·5 α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 3·02	— 5·97	— 2·65	— 10·54	— 1·63	— 12·74
	5 „	— 4·75	— 9·40	— 4·38	— 17·42	— 2·55	— 19·94
	10 „	—	—	— 8·65	— 34·40	— 4·27	— 33·38
	15 „	— 12·93	— 25·58	— 10·24	— 40.73	— 5·30	— 41·44
	20 „	— 15·35	— 30·37	—	—	— 6·15	— 48·08
	35 „	— 18·72	— 37·03	— 13·74	— 54·65	— 7·40	— 57·85
	50 „	— 22·21	— 43·94	— 14·48	— 57·59	— 8·10	— 63·33
	80 „	— 24·32	— 48·11	— 15·67	— 62·33	— 8·55	— 66·84
	120 „	— 25·32	— 50·09	— 15·63	— 62·17	— 8·58	— 67·08
	180 „	— 25·12	— 49·69	— 15·39	— 61·21	— 8·50	— 66·45
	240 „	— 24·72	— 48·90	— 15·23	— 60·58	— 8·31	— 64·97
	300 „	— 24·41	— 48·29	— 15·14	— 60·22	— 8·21	— 64·19
2. Tag	—	— 24·00	— 47·48	— 14·53	— 57·79	— 7·73	— 60·43
	—	— 23·26	— 46·01	— 14·23	— 56·60	— 7·67	— 59·96
3. Tag	—	— 22·68	— 44·87	— 13·70	— 54·49	— 7·56	— 59·10
	—	— 22·31	— 44·13	— 13·66	— 54·33	—	—
4. Tag	—	— 22·00	— 43·52	— 13·18	— 52·42	— 7·45	— 58·24
5. Tag	—	— 21·25	— 42·04	—	—	— 7·45	— 58·24
6. Tag	—	— 21·25	— 42·04	— 12·60	— 50·12	—	—
7. Tag	—	—	—	— 12·60	— 50·12	—	—

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 2·5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 0·62	— 12·85	— 0·32	— 13·24
	5 „	— 0·95	— 19·69	— 0·59	— 24·41
	10 „	— 1·57	— 32·53	— 0·99	— 40·96
	15 „	— 2·05	— 42·48	— 1·20	— 49·65
	20 „	— 2·40	— 49·73	— 1·35	— 55·85
	35 „	— 2·93	— 60·71	—	—
	50 „	— 3·18	— 65·89	— 1·64	— 67·85
	80 „	— 3·35	— 69·42	— 1·75	— 72·40
	120 „	— 3·36	— 69·62	— 1·71	— 70·75
	180 „	— 3·31	— 68·59	— 1·66	— 68·68
	240 „	— 3·21	— 66·51	— 1·64	— 67·85
	300 „	— 3·19	— 66·10	—	—
2. Tag	—	— 2·98	— 61·75	— 1·50	— 62·06
	—	— 2·97	— 61·54	— 1·50	— 62·06
3. Tag	—	— 2·97	— 61·54	— 1·50	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Bromal	Bromal
50·550	4·826
25·142	2·417
12·791	

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 25$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 12·5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·52	+ 1·03	+ 0·02	+ 0·76	+ 0·09	+ 0·68
	5 „	+ 0·71	+ 1·40	—	—	+ 0·25	+ 1·90
	10 „	+ 1·56	+ 3·08	+ 1·00	+ 3·82	+ 0·55	+ 4·18
	15 „	+ 2·10	+ 4·14	—	—	+ 0·82	+ 6·23
	20 „	—	—	+ 1·39	+ 5·30	+ 1·08	+ 8·20
	35 „	+ 4·61	+ 9·10	+ 2·89	+ 11·03	+ 1·57	+ 11·92
	50 „	+ 5·84	+ 11·53	+ 3·85	+ 14·69	—	—
	80 „	+ 10·53	+ 20·78	+ 5·83	+ 22·25	+ 3·41	+ 25·89
	120 „	+ 14·53	+ 28·68	+ 7·92	+ 30·22	+ 4·15	+ 31·51
	180 „	+ 18·94	+ 37·38	+ 9·69	+ 36·98	+ 5·59	+ 42·44
	240 „	+ 21·86	+ 43·14	—	—	+ 6·27	+ 47·60
	300 „	+ 23·57	+ 46·52	—	—	—	—
2. Tag	—	+ 27·36	+ 54·00	+ 15·70	+ 59·91	+ 8·05	+ 61·11
	—	+ 27·11	+ 53·51	—	—	—	—
	—	—	—	+ 15·45	+ 58·96	+ 7·78	+ 59·06
3. Tag	—	—	—	—	—	+ 7·50	+ 56·94
4. Tag	—	—	—	+ 15·40	+ 58·77	+ 7·45	+ 56·56
5. Tag	—	+ 26·20	+ 51·71	+ 15·40	+ 58·77	+ 7·45	+ 56·56
6. Tag	—	+ 26·20	+ 51·71	—	—	—	—

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		c = 5 α_R	$[\alpha]_R$	c = 2·5 α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·06	+ 1·13	0·00	0·00
	5 „	—	—	+ 0·10	+ 3·76
	10 „	+ 0·39	+ 7·32	+ 0·19	+ 7·15
	15 „	+ 0·52	+ 9·76	—	—
	20 „	—	—	+ 0·29	+ 10·91
	35 „	+ 0·91	+ 17·08	—	—
	50 „	+ 1·25	+ 23·46	+ 0·58	+ 21·82
	80 „	+ 1·55	+ 29·09	+ 0·76	+ 28·59
	120 „	+ 2·00	+ 37·53	+ 0·90	+ 33·86
	180 „	+ 2·34	+ 43·91	+ 1·36	+ 51·17
	240 „	+ 2·61	+ 48·98	+ 1·44	+ 54·18
2. Tag	—	+ 3·23	+ 60·61	+ 1·55	+ 58·31
	—	+ 3·12	+ 58·55	+ 1·50	+ 56·43
	—	+ 3·08	+ 57·80	+ 1·48	+ 55·68
3. Tag	—	+ 3·01	+ 56·48	+ 1·48	+ 55·68
4. Tag	—	+ 3·01	+ 56·48	—	—

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Chloral
50·668	5·329
26·206	2·658
13·172	

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		c = 50 α_R	$[\alpha]_R$	c = 25 α_R	$[\alpha]_R$	c = 12·5 α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 3·31	+ 6·61	+ 2·00	+ 7·89	+ 1·12	+ 8·88
	5 „	+ 4·10	+ 8·19	+ 2·40	+ 9·82	+ 1·45	+ 11·49
	10 „	+ 6·01	+ 12·00	+ 3·80	+ 14·99	+ 2·20	+ 17·44
	15 „	+ 6·90	+ 13·78	+ 4·62	+ 18·22	—	—
	20 „	+ 7·79	+ 15·56	—	—	+ 2·56	+ 20·29
	35 „	+ 9·89	+ 19·75	+ 6·47	+ 25·52	+ 3·46	+ 27·43
	50 „	+ 11·52	+ 23·01	+ 7·02	+ 27·69	+ 3·77	+ 29·88
	80 „	+ 12·50	+ 24·96	+ 8·05	+ 31·75	+ 4·32	+ 34·24
	120 „	+ 13·21	+ 26·38	+ 8·26	+ 32·58	+ 4·51	+ 35·75
	180 „	+ 13·42	+ 26·80	+ 8·35	+ 32·93	+ 4·56	+ 36·14
	240 „	+ 13·52	+ 27·00	+ 8·36	+ 32·97	+ 4·55	+ 36·07
	300 „	—	—	+ 8·37	+ 33·01	+ 4·55	+ 36·07
2. Tag	—	+ 14·07	+ 28·10	+ 8·65	+ 34·12	+ 4·55	+ 36·07
	—	+ 13·66	+ 27·28	+ 8·44	+ 33·29	—	—
	—	+ 13·51	+ 26·98	—	—	+ 4·55	+ 36·07
3. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	+ 8·35	+ 32·93	+ 4·55	—
	—	+ 13·52	+ 27·00	—	—	—	—
4. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	+ 8·35	+ 32·93	—	—
5. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	—	—	—	—

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		c = 5 α_R	c = 5 $[\alpha]_R$	c = 2·5 α_R	c = 2·5 $[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·40	+ 7·86	+ 0·16	+ 6·05
	5 „	+ 0·56	+ 11·00	+ 0·27	+ 10·20
	10 „	+ 0·79	+ 15·51	+ 0·39	+ 14·74
	15 „	+ 0·89	+ 17·48	+ 0·43	+ 16·25
	20 „	—	—	+ 0·49	+ 18·52
	35 „	+ 1·23	+ 24·16	+ 0·55	+ 20·79
	50 „	+ 1·38	+ 27·10	+ 0·61	+ 23·05
	80 „	+ 1·69	+ 33·19	+ 0·81	+ 30·61
	120 „	+ 1·85	+ 36·33	+ 0·89	+ 33·64
	180 „	+ 1·91	+ 37·51	+ 0·96	+ 36·28
	240 „	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
	300 „	+ 1·91	+ 37·51	—	—
2. Tag	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
3. Tag	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79

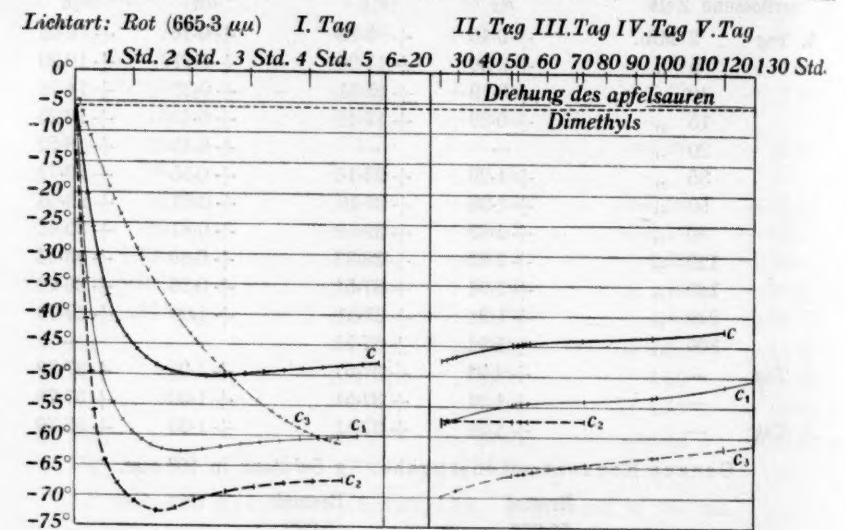
Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Bromal	Bromal
50·073	5·092
25·355	2·646
12·616	

Mutarotation von Lösungen äpfelsauren Dimethyls in Chloral in den Konzentrationen $c = 50$, $c_1 = 25$, $c_2 = 12·5$, $c_3 = 2·5$.

Fig. 8.

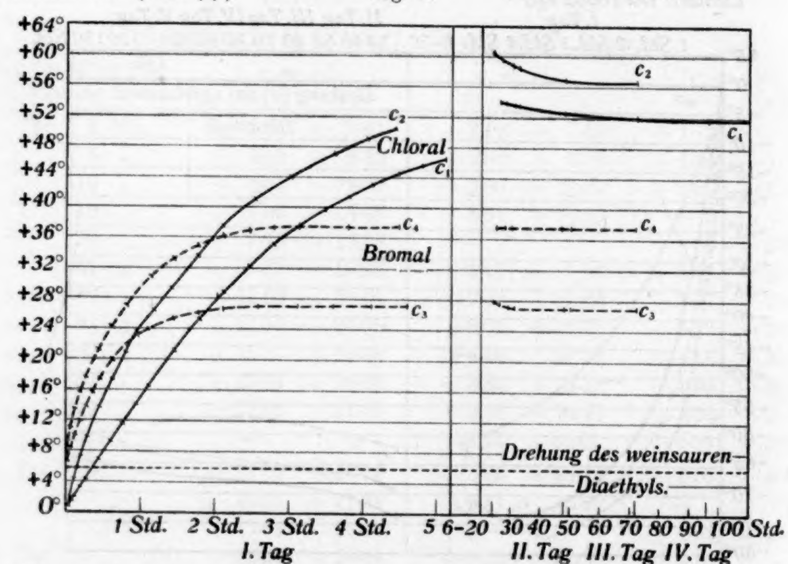
Die drei Kurventafeln enthalten die graphische Darstellung der vorher gegebenen Tabellen für einige der untersuchten Konzentrationen.



Mutarotation von Lösungen äpfelsauren Dimethyls in Bromal (Konz. $c = 50$, $c_1 = 25$, $c_2 = 2{\cdot}5$) und in Chloral (Konz. $c_3 = 50$).



Fig. 9.



Mutarotation von Lösungen weinsauren Diäthyls in Chloral (Konz. $c_1 = 50$, $c_2 = 5$) und in Bromal (Konz. $c_3 = 50$, $c_4 = 5$).

Fig. 10.

Die durch Querstriche auf den Kurven bezeichneten Punkte sind sämtlich beobachtete Werte, die demnach den Verlauf der Kurven ziemlich eindeutig bestimmen. Aus dieser Darstellung kann man ersehen, dass den beiden aktiven Körpern, wie auch den Lösungsmitteln die Eigenschaft gemeinsam ist, dass die Geschwindigkeit der Drehungsänderung mit fallender Konzentration zunimmt. Auch geht im Vergleich zum Chloral in beiden Fällen beim Bromal die Mutarotation bedeutend schneller vor sich, wie die zum Vergleich mit angegebenen Chloralkurven deutlich veranschaulichen.

Besonders auffallend ist auch die Erscheinung, dass fast alle diese Mutarotationskurven die seltene, nur einmal von Rabe[1]) beobachtete Erscheinung eines Maximums mit nachheriger Drehungsabnahme aufweisen, dass bei der Lösung des Äpfelsäureesters im Chloral in der Konzentration 2·5, sowie öfters bei den Bromallösungen in den Beobachtungsbereich fällt, während es bei den übrigen Konzentrationen durch die am folgenden Tage beobachtete Drehungsabnahme erkennbar wurde. Ihr Ende erreichte die Mutarotationserscheinung im allgemeinen nach vier bis fünf Tagen, beim Bromal, namentlich in den schwächern Konzentrationen oft schon bedeutend früher. Die in den Tabellen angegebenen Werte für die Rotationsdispersion in diesen Lösungsmitteln beziehen sich sämtlich auf diese Endpunkte, die Drehungsbestimmung für die verschiedenen Farben erfolgte immer erst, wenn Konstanz der Drehungsgrösse eingetreten war, aus dem erwähnten Grunde, meist erst nach Umfüllen der Lösung in ein 0·2 dcm-Rohr.

Für die Ursache dieser Mutarotation, die doch hier wahrscheinlich die Folge einer Reaktion zwischen aktiver Substanz und Lösungsmittel ist, gibt vielleicht eine Arbeit Henrys[2]) einen Anhalt. Henry gibt nämlich an, das Chloral verbinde sich ganz allgemein mit alkoholischen Hydroxylgruppen, wie sie ja beide untersuchten Ester enthalten, zu Körpern, von dem Typus

$$CCl_3CH\Big\langle{OX \atop OH}$$

doch würde die Entstehung derartiger Verbindungen als Ursache der Mutarotation für die Erreichung des Maximums und den nachher beobachteten Drehungsrückgang keine Erklärung geben können. Die Isolierung der wahrscheinlich entstandenen Verbindungen vom obigen Typus und die Bestimmung ihrer Drehungsgrösse, die dann auch die Berechnung der gefundenen Kurven nach dem Massenwirkungsgesetz ermög-

[1]) Lieb. Ann. **373**, 111 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 762 (1874).

lichen wird, soll einer Fortsetzung dieser Arbeit vorbehalten bleiben. Diese Bestimmungen werden dann auch dazu geeignet sein, die Ursachen der beobachteten Drehungsänderung erkennen zu lassen.

Die Konzentrationskurven aller in diesem Abschnitt abgehandelten Halogenderivate zeigen ganz allgemein vollkommen normale Verhältnisse, mit Zunahme der Konzentration nähert sich die Drehungsgrösse der Lösung der spezifischen Drehung des reinen Esters, während die Umkehr zum Nullpunkt des inaktiven Lösungsmittels meist ausserhalb des Beobachtungsbereiches liegt.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Formamid, Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin, Phenylhydrazin. *o*-Toluidin, *m*-Toluidin, Pyridin, Chinolin. Nitromethan, Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol. Äthylnitrat, Benzylcyanid, Acetonitril.

c angenähert	Lichtart	Formamid α	Formamid $[\alpha]$	Anilin α	Anilin $[\alpha]$	*l* in dcm
50	*r*	— 0·82	— 8·20	— 1·00	— 10·04	0·2
	g	— 1·01	— 10·10	— 1·27	— 12·75	
	gr	— 1·20	— 12·01	— 1·58	— 15·86	
	hbl	— 1·52	— 15·21	— 1·94	— 19·47	
	dkbl	— 1·62	— 16·21	— 2·11	— 21·18	
	v	— 1·71	— 17·11	— 2·24	— 22·48	
25	*r*	— 2·26	— 9·04	— 3·55	— 14·25	
	g	— 2·89	— 11·57	— 4·25	— 17·06	
	gr	— 3·40	— 13·61	— 5·37	— 21·56	
	hbl	— 4·17	— 16·69	— 6·50	— 26·10	
	dkbl	— 4·44	— 17·77	— 7·12	— 28·58	
12·5	*r*	— 1·18	— 9·44	— 2·00	— 16·06	
	g	— 1·49	— 11·93	— 2·36	— 18·95	
	gr	— 1·75	— 14·01	— 2·97	— 23·85	
	hbl	— 2·10	— 16·81	— 3·68	— 29·55	
	dkbl	— 2·27	— 18·17	— 4·02	— 32·28	
5	*r*	— 0·47	— 9·38	— 0·89	— 18·16	
	g	— 0·59	— 11·78	— 1·06	— 21·62	
	gr	— 0·70	— 13·98	— 1·39	— 28·36	
	hbl	— 0·84	— 16·77	— 1·63	— 33·25	
	dkbl	— 0·90	— 17·97	— 1·88	— 38·35	
	v	— 1·00	— 19·97	— 2·11	— 43·04	
2·5	*r*	— 0·23	— 9·19	— 0·47	— 19·18	
	g	— 0·29	— 11·58	— 0·55	— 22·44	
	gr	— 0·35	— 13·98	— 0·72	— 29·38	
	hbl	— 0·42	— 16·77	— 0·84	— 34·27	
	dkbl	— 0·45	— 17·97	— 0·97	— 39·58	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Formamid		Anilin	
49·978	5·008	49·817	4·902
24·939	2·504	24·9085	2·451
12·4945		12·4543	

c angenähert	Lichtart	Monomethylanilin α	[α]	Dimethylanilin α	[α]
50	r	— 0·64	— 6·47	— 2·98	— 5·94
	g	— 0·80	— 8·10	— 3·63	— 7·23
	gr	— 0·95	— 9·61	— 4·10	— 8·17
	hbl	— 1·08	— 10·92	— 4·69	— 9·34
	dkbl	— 1·18	— 11·93	— 4·98	— 9·92
	v	— 1·26	— 12·74	— 5·20	— 10·36
		$l = 0·2$ dcm			
25	r	— 2·28	— 9·22	— 1·46	— 5·82
	g	— 2·84	— 11·49	— 1·75	— 6·97
	gr	— 3·20	— 12·95	— 1·99	— 7·93
	hbl	— 3·64	— 14·73	— 2·29	— 9·12
	dkbl	— 3·95	— 15·98	— 2·44	— 9·72
12·5	r	— 1·35	— 10·92	— 0·72	— 5·74
	g	— 1·72	— 13·92	— 0·86	— 6·85
	gr	— 2·11	— 17·07	— 0·96	— 7·65
	hbl	— 2·34	— 18·93	— 1·12	— 8·92
	dkbl	— 2·47	— 19·98	— 1·18	— 9·40
5	r	— 0·67	— 13·35	— 0·33	— 6·58
	g	— 0·85	— 16·94	— 0·40	— 7·98
	gr	— 1·04	— 20·73	— 0·44	— 8·78
	hbl	— 1·15	— 22·92	— 0·50	— 9·97
	dkbl	— 1·25	— 24·92	— 0·55	— 10·97
	v	— 1·36	— 27·11	— 0·59	— 11·77
2·5	r	— 0·37	— 14·75	— 0·17	— 6·78
	g	— 0·44	— 17·54	— 0·21	— 8·38
	gr	— 0·54	— 21·53	— 0·23	— 9·17
	hbl	— 0·60	— 23·92	— 0·26	— 10·37
	dkbl	— 0·68	— 27·11	— 0·28	— 11·17

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monomethylanilin	Dimethylanilin
49·438	50·207
24·719	25·1035
12·3595	12·5518
5·017	5·014
2·5085	2·507

c angenähert	Lichtart	Monoäthylanilin α	[α]	Diäthylanilin α	[α]	Phenylhydrazin α	[α]
50	r	— 0·64	— 6·39	— 2·60	— 5·19	— 1·12	— 11·17
	g	— 0·76	— 7·59	— 3·14	— 6·27	— 1·36	— 13·56
	gr	— 0·92	— 9·18	— 3·69	— 7·37	— 1·63	— 16·26
	hbl	— 1·13	— 11·28	— 4·05	— 8·09	— 1·89	— 18·85
	dkbl	— 1·21	— 12·08	— 4·25	— 8·49	— 2·03	— 20·25
	v	— 1·28	— 12·78	— 4·35	— 8·69	— 2·22	— 22·14
		$l = 0·2$ dcm				$l = 0·2$ dcm	
25	r	— 2·12	— 8·46	— 1·16	— 4·63	— 3·41	— 13·60
	g	— 2·60	— 10·38	— 1·49	— 5·95	— 4·29	— 17·11
	gr	— 3·14	— 12·54	— 1·64	— 6·55	— 5·07	— 20·23
	hbl	— 3·71	— 14·81	— 1·80	— 7·19	— 5·72	— 22·82
	dkbl	— 3·83	— 15·29	— 1·91	— 7·63	— 6·12	— 24·41

c angenähert	Lichtart	Monoäthylanilin α	Monoäthylanilin $[\alpha]$	Diäthylanilin α	Diäthylanilin $[\alpha]$	Phenylhydrazin α	Phenylhydrazin $[\alpha]$
12·5	*r*	— 1·35	— 10·78	— 0·52	— 4·15	— 1·84	— 14·68
	g	— 1·74	— 13·89	— 0·65	— 5·19	— 2·28	— 18·19
	gr	— 2·04	— 16·29	— 0·74	— 5·91	— 2·74	— 21·86
	hbl	— 2·35	— 18·77	— 0·74	— 5·91	— 3·28	— 26·17
	dkbl	— 2·45	— 19·56	— 0·70	— 5·59	— 3·53	— 28·16
5	*r*	— 0·63	— 12·48	— 0·15	— 3·06	— 0·81	— 16·68
	g	— 0·88	— 17·44	— 0·23	— 4·70	— 0·98	— 20·18
	gr	— 1·04	— 20·60	— 0·26	— 5·31	— 1·15	— 23·68
	hbl	— 1·19	— 23·58	— 0·24	— 4·90	— 1·35	— 27·79
	dkbl	— 1·27	— 25·16	— 0·21	— 4·29	— 1·44	— 29·65
	v	— 1·36	— 26·95	— 0·18	— 3·68	— 1·55	— 31·91
2·5	*r*	— 0·36	— 14·27	— 0·06	— 2·45	— 0·38	— 15·65
	g	— 0·47	— 18·62	— 0·10	— 4·08	— 0·45	— 18·53
	gr	— 0·56	— 22·19	— 0·10	— 4·08	— 0·52	— 21·41
	hbl	— 0·65	— 25·76	— 0·08	— 3·27	— 0·60	— 24·71
	dkbl	— 0·70	— 27·74	— 0·07	— 2·86	— 0·66	— 27·18

c angenähert	Lichart	*o*-Toluidin α	*o*-Toluidin $[\alpha]$	*m*-Toluidin α	*m*-Toluidin $[\alpha]$	*l* in dcm
50	*r*	— 0·81	— 8·07	— 0·99	— 9·88	
	g	— 1·04	— 10·37	— 1·24	— 12·38	
	gr	— 1·22	— 12·16	— 1·51	— 15·08	0·2
	hbl	— 1·46	— 14·55	— 1·85	— 18·47	
	dkbl	— 1·59	— 15·85	— 2·01	— 20·07	
	v	— 1·72	— 17·15	— 2·15	— 21·47	
25	*r*	— 2·50	— 9·97	— 0·72	— 14·38	
	g	— 3·13	— 12·48	— 0·98	— 19·57	
	gr	— 3·56	— 14·20	— 1·12	— 22·37	
	hbl	— 4·35	— 17·35	— 1·38	— 27·56	
	dkbl	— 4·82	— 19·22	— 1·53	— 30·55	
				$l = 0·2$ dcm		
12·5	*r*	— 1·37	— 10·93	— 2·15	— 17·17	
	g	— 1·66	— 13·24	— 2·73	— 21·81	
	gr	— 1·88	— 14·99	— 3·07	— 24·52	
	hbl	— 2·27	— 18·10	— 3·78	— 30·19	
	dkbl	— 2·50	— 19·94	— 4·09	— 32·67	
5	*r*	— 0·66	— 12·62	— 0·93	— 19·31	
	g	— 0·79	— 15·11	— 1·15	— 23·87	
	gr	— 0·90	— 17·21	— 1·33	— 27·61	
	hbl	— 1·12	— 21·41	— 1·65	— 34·25	
	dkbl	— 1·22	— 23·33	— 1·82	— 37·78	
	v	— 1·35	— 25·81	— 2·10	— 43·60	
2·5	*r*	— 0·34	— 13·00	— 0·48	— 19·93	
	g	— 0·40	— 15·30	— 0·58	— 24·08	
	gr	— 0·46	— 17·59	— 0·68	— 28·23	
	hbl	— 0·57	— 21·80	— 0·83	— 34·46	
	dkbl	— 0·62	— 23·71	— 0·92	— 38·20	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monoäthylanilin	Diäthylanilin	Phenylhydrazin
50·093	50·072	50·135
25·0465	25·036	25·0675
12·5233	12·518	12·5338
5·047	4·897	4·857
2·5235	2·4485	2·4285

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

o-Toluidin	*m*-Toluidin
50·155	50·078
25·0775	25·039
12·5388	12·5195
5·230	4·817
2·615	2·4085

c angenähert	Lichtart	Pyridin		Chinolin		l in dcm
		α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 1·93	— 19·07	— 1·35	— 13·52	0·2
	g	— 2·34	— 23·12	— 1·79	— 17·93	
	gr	— 2·88	— 28·46	— 2·02	— 20·23	
	hbl	— 3·65	— 36·07	— 2·49	— 24·94	
	dkbl	— 4·03	— 39·82	— 2·73	— 27·34	
	v	— 4·26	— 42·09	— 2·90	— 29·04	
25	*r*	— 1·03	— 20·36	— 3·63	— 14·54	
	g	— 1·26	— 24·90	— 4·55	— 18·23	
	gr	— 1·59	— 31·42	— 5·43	— 21·75	
	hbl	— 1·98	— 39·13	— 6·51	— 26·08	
	dkbl	— 2·17	— 42·89	— 7·12	— 28·52	
		$l = 0{\cdot}2$ dcm				
12·5	*r*	— 2·87	— 22·69	— 1·88	— 15·06	
	g	— 3·52	— 27·83	— 2·34	— 18·75	
	gr	— 4·40	— 34·78	— 2·72	— 21·79	
	hbl	— 5·23	— 41·34	— 3·26	— 26·12	
	dkbl	— 5·71	— 45·14	— 3·56	— 28·52	
5	*r*	— 1·19	— 23·93	— 0·75	— 15·39	
	g	— 1·41	— 28·36	— 0·98	— 20·11	
	gr	— 1·79	— 36·00	— 1·10	— 22·58	
	hbl	— 2·11	— 42·44	— 1·24	— 25·45	
	dkbl	— 2·46	— 49·48	— 1·32	— 27·09	
	v	— 2·70	— 54·30	— 1·42	— 29·15	
2·5	*r*	— 0·65	— 26·15	— 0·38	— 15·60	
	g	— 0·76	— 30·57	— 0·50	— 20·53	
	gr	— 0·95	— 38·21	— 0·56	— 22·99	
	hbl	— 1·12	— 45·05	— 0·62	— 25·45	
	dkbl	— 1·31	— 52·70	— 0·66	— 27·09	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Pyridin	Chinolin
50·600	49·929
25·300	24·9645
12·650	12·4823
4·972	4·872
2·486	2·436

c angenähert	Lichtart	Nitromethan		Nitrobenzol	
		α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 1·67	— 3·34	— 1·95	— 3·91
	g	— 1·91	— 3·81	— 2·32	— 4·66
	gr	— 2·17	— 4·33	— 2·70	— 5·42
	hbl	— 2·30	— 4·59	— 3·04	— 6·10
	dkbl	— 2·34	— 4·67	— 3·19	— 6·40
	v	— 2·23	— 4·45	— 3·30	— 6·62
25	*r*	— 0·73	— 2·92	— 0·88	— 3·53
	g	— 0·94	— 3·75	— 1·09	— 4·38
	gr	— 0·97	— 3·87	— 1·27	— 5·10
	hbl	— 0·91	— 3·63	— 1·41	— 5·66
	dkbl	— 0·86	— 3·44	— 1·47	— 5·90
12·5	*r*	— 0·33	— 2·64	— 0·42	— 3·37
	g	— 0·41	— 3·28	— 0·52	— 4·18
	gr	— 0·46	— 3·67	— 0·63	— 5·06
	hbl	— 0·44	— 3·52	— 0·70	— 5·62
	dkbl	— 0·42	— 3·36	— 0·73	— 5·86
5	*r*	— 0·11	— 2·27	— 0·17	— 3·51
	g	— 0·15	— 3·10	— 0·23	— 4·75
	gr	— 0·14	— 2·89	— 0·30	— 6·20
	hbl	— 0·13	— 2·68	— 0·34	— 7·03
	dkbl	— 0·12	— 2·48	— 0·37	— 7·65
	v	— 0·10	— 2·06	— 0·37	— 7·65
2·5	*r*	— 0·05	— 2·06	— 0·07	— 2·89
	g	— 0·04	— 1·65	— 0·10	— 4·13
	gr	— 0·03	— 1·24	— 0·13	— 5·37
	hbl	— 0·02	— 0·83	— 0·11	— 4·55
	dkbl	— 0·01	— 0·41	— 0·09	— 3·72

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Nitromethan	Nitrobenzol
50·070	49·814
25·035	24·907
12·5175	12·4535
4·843	4·839
2·4215	2·4195

c angenähert	Lichtart	o-Nitrotoluol		m-Nitrotoluol	
		α	[α]	α	[α]
50	r	— 1·89	— 3·77	— 1·75	— 3·44
	g	— 2·26	— 4·51	— 1·95	— 3·84
	gr	— 2·49	— 4·97	— 2·28	— 4·48
	hbl	— 2·72	— 5·43	— 2·44	— 4·80
	dkbl	— 2·83	— 5·65	— 2·49	— 4·90
	v	— 2·94	— 5·87	— 2·47	— 4·86
25	r	— 0·85	— 3·40	— 0·63	— 2·48
	g	— 1·05	— 4·19	— 0·75	— 2·95
	gr	— 1·14	— 4·55	— 0·83	— 3·26
	hbl	— 1·19	— 4·75	— 0·89	— 3·50
	dkbl	— 1·24	— 4·95	— 0·88	— 3·46
15·5	r	— 0·38	— 3·04	— 0·25	— 1·97
	g	— 0·46	— 3·67	— 0·31	— 2·44
	gr	— 0·52	— 4·15	— 0·36	— 2·83
	hbl	— 0·55	— 4·39	— 0·33	— 2·60
	dkbl	— 0·56	— 4·47	— 0·29	— 2·28
5	r	— 0·13	— 2·47	— 0·07	— 1·44
	g	— 0·17	— 3·24	— 0·08	— 1·64
	gr	— 0·20	— 3·81	— 0·06	— 1·23
	hbl	— 0·22	— 4·19	— 0·05	— 1·03
	dkbl	— 0·23	— 4·38	— 0·04	— 0·82
	v	— 0·23	— 4·38	— 0·02	— 0·41
2·5	r	— 0·04	— 1·52	— 0·01	— 0·41
	g	— 0·06	— 2·28	0·00	0·00
	gr	— 0·08	— 3·04	+ 0·01	+ 0·41
	hbl	— 0·10	— 3·81	+ 0·02	+ 0·82
	dkbl	— 0·10	— 3·81	+ 0·03	+ 1·23

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

o-Nitrotoluol	m-Nitrotoluol
50·073	50·845
25·0365	25·4225
12·5183	12·7113
5·255	4·875
2·6275	2·4375

c angenähert	Lichtart	Äthylnitrat		Benzylcyanid		Acetonitril	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	r	— 1·62	— 3·23	— 2·60	— 5·23	— 0·68	— 6·83
	g	— 1·90	— 3·78	— 3·12	— 6·28	— 0·80	— 8·04
	gr	— 2·10	— 4·18	— 3·50	— 7·04	— 0·91	— 9·14
	hbl	— 2·08	— 4·14	— 4·04	— 8·13	— 1·03	— 10·35
	dkbl	— 2·05	— 4·08	— 4·27	— 8·59	— 1·10	— 11·05
	v	— 1·99	— 3·96	— 4·40	— 8·85	— 1·20	— 12·05
						l = 0·2 dcm	

c angenähert	Lichtart	Äthylnitrat		Benzylcyanid		Acetonitril	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
25	*r*	—0·56	—2·23	—1·35	—5·43	—1·89	—7·59
	g	—0·55	—2·19	—1·66	—6·67	—2·29	—9·20
	gr	—0·52	—2·07	—1·81	—7·28	—2·69	—10·81
	hbl	—0·49	—1·95	—2·05	—8·24	—3·09	—12·42
	dkbl	—0·45	—1·79	—2·20	—8·84	—3·32	—13·34
12·5	*r*	—0·19	—1·51	—0·70	—5·63	—1·00	—8·04
	g	—0·17	—1·35	—0·86	—6·92	—1·20	—9·64
	gr	—0·13	—1·04	—0·93	—7·48	—1·40	—11·25
	hbl	—0·06	—0·48	—1·05	—8·45	—1·57	—12·62
	dkbl	—0·02	—0·16	—1·13	—9·09	—1·68	—13·50
5	*r*	—0·01	—0·21	—0·30	—5·81	—0·45	—9·18
	g	0·00	0·00	—0·38	—7·36	—0·53	—10·81
	gr	+0·04	+0·82	—0·45	—8·72	—0·59	—12·04
	hbl	+0·12	+2·47	—0·47	—9·11	—0·65	—13·26
	dkbl	+0·18	+3·70	—0·50	—9·69	—0·72	—14·69
	v	+0·24	+4·93	—0·52	—10·08	—0·81	—16·52
2·5	*r*	0·00	0·00	—0·15	—5·81	—0·24	—9·79
	g	+0·01	+0·41	—0·19	—7·36	—0·28	—11·42
	gr	+0·02	+0·82	—0·23	—8·91	—0·33	—13·46
	hbl	+0·06	+2·47	—0·24	—9·30	—0·39	—15·91
	dkbl	+0·09	+3·70	—0·26	—10·08	—0·43	—17·54

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Äthylnitrat	Benzylcyanid	Acetonitril
50·213	49·714	49·772
25·1065	24·857	24·886
12·5533	12·4285	12·443
4·868	5·160	4·902
2·434	2·580	2·451

Der Einfluss der freien Aminogruppe auf das Drehungsvermögen ist, wie die ersten Tabellen zu Anfang dieses Abschnittes zeigen, ein ganz bedeutender und äussert sich in einer erheblichen Erhöhung der Linksdrehung des Esters. So umfassen die oben angeführten, eine freie Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, wenn man alle in ihren Lösungen beobachteten spezifischen Drehungen in Betracht zieht, das Winkelgebiet von —8 bis —43°, während dem reinen Ester nur die Drehungen von 5 bis 10° zukommen. Die starke Erhöhung der Linksdrehung und das damit verbundene Fehlen jeder Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich auch in den in allen Fällen normalen Dispersionskurven der Lösungsmittel mit einer freien Aminogruppe aus. Die Konzentrationskurven derselben sind ebenfalls normal, auch fällt bei diesen hohen spezifischen Drehungen die Umkehr der Konzentrationskurve zum Nullpunkt öfters in den Beobachtungsbereich (Formamid, Phenylhydrazin). Von Interesse ist auch der ziemlich beträchtliche

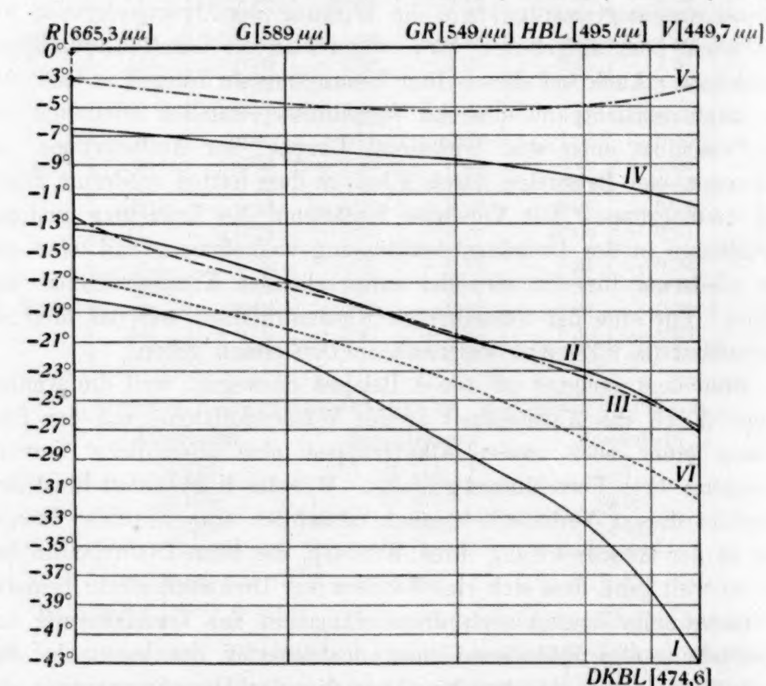
Unterschied in der Drehungsbeeinflussung, wie er durch die verschiedene Stellung der Methylgruppe in den isomeren Toluidinen hervorgerufen wird.

Die Untersuchung der andern in den ersten Tabellen dieses Abschnittes angegebenen Lösungsmittel, der vier Alkylaniline und des Phenylhydrazins, bot deswegen ein besonderes Interesse, weil in ihrem Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters eine Analogie mit früher angetroffenen Verhältnissen zu erwarten stand. Es ist vorher an drei Beispielen gezeigt worden, wie die Wirkung der Hydroxylgruppe abgeschwächt oder aufgehoben wird, wenn man sie durch Alkylgruppen verschliesst. Auch bei diesen fünf Lösungsmitteln handelt es sich, wie man leicht einsieht, um ähnliche Verhältnisse, nämlich wiederum um den Verschluss einer sehr wirksamen Gruppe, der Aminogruppe. In den ersten vier Beispielen durch Alkyl, in dem letzten wiederum durch eine Aminogruppe. Die Versuche bestätigten die Erwartung analoger Verhältnisse in der Drehungsbeeinflussung vollkommen, und zwar gilt dies wiederum für alle einander entsprechenden Konzentrationen und Farben. Für eine der untersuchten Konzentrationen soll das folgende Kurvenblatt (S. 200) eine anschauliche Darstellung geben.

Besonders geeignet ist dieses Beispiel deswegen, weil die Aminogruppe durch die Anwesenheit zweier Wasserstoffatome mit der Einführung einer oder zweier Alkylgruppen eine allmähliche Vervollständigung ihres Verschlusses gestattet. Wie das Kurvenblatt illustriert, entspricht diesen Verhältnissen auch tatsächlich eine deutliche Steigerung in der Abschwächung ihrer Wirkung, die beim Diäthylanilin bereits so weit geht, dass sich eine Tendenz zur Drehungsumkehr bemerkbar macht. Es äussert sich diese einmal in der Verminderung der Linksdrehung des Esters und noch deutlicher in der bereits bei der Konzentration 12·5 einsetzenden Anomalie der Dispersionskurve, die die Verwandlung derselben in eine vollkommen positive anbahnt. Auch die Stellung der Dispersionskurve des Phenylhydrazins ist vollkommen den Erwartungen entsprechend; es handelt sich hier zwar ebenfalls um einen Verschluss der Aminogruppe, doch enthält das neue Lösungsmittel alsdann wiederum eine freie Aminogruppe in Substitution, was auf die abschwächende Tendenz des Verschlusses hemmend wirken muss: die Dispersionskurve des Phenylhydrazins findet sich demnach ungefähr in der Mitte zwischen der Anilin- und den Monoalkylanilinkurven. Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei dem noch nicht so eingehend untersuchten Weinsäureester zu liegen, jedenfalls deuten die für Lösungen desselben in Anilin und Dimethylanilin gefundenen Werte darauf hin.

Auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus zeigen die vier

c angenähert	Lichtart		Anilin	Phenylhydrazin	Monomethylanilin	Dimethylanilin	Monoäthylanilin	Diäthylanilin
5	r	[α]	— 18·16°	— 16·68°	— 13·35°	— 6·58°	— 12·48°	— 3·06°
	g		— 21·62	— 20·18	— 16·94	— 7·98	— 17·44	— 4·70
	gr		— 28·36	— 23·68	— 20·73	— 8·78	— 20·60	— 5·31
	hbl		— 33·25	— 27·79	— 22·92	— 9·97	— 23·58	— 4·90
	dkbl		— 38·35	— 29·65	— 24·92	— 10·97	— 25·16	— 4·29
	v		— 43·04	— 31·91	— 27·11	— 11·77	— 26·95	— 3·68



Äpfelsaures Dimethyl in der Konz. $c = 5$ gelöst in Anilin $C_6H_5N<^{H}_{H}$ (I), Monomethylanilin $C_6H_5N<^{CH_3}_{H}$ (II), Dimethylanilin $C_6H_5N<^{CH_3}_{CH_3}$ (IV), Monoäthylanilin $C_6H_5N<^{C_2H_5}_{H}$ (III), Diäthylanilin $C_6H_5N<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ (V), Phenylhydrazin $C_6H_5N<^{NH_2}_{H}$ (VI).

Fig. 11.

Alkylaniline Analogie zu früher angetroffenen Verhältnissen. Nach den vorher beim Fluortoluol und Benzylchlorid gemachten Beobachtungen müsste man nämlich bei einem Vergleich der Drehungsbeeinflussung durch die Alkylaniline und durch die Toluidine auf ähnliche Verhältnisse rechnen, denn in beiden Fällen handelt es sich einmal um Substitution in der Seitenkette und das andere Mal um Substitution im

Kern. Auch hier bestätigten die Versuche die Erwartung vollkommen. In allen Konzentrationen und Farben zeigte analog den früher angetroffenen Verhältnissen die Substitution in der Seitenkette einen stärkern Einfluss auf die Drehung, als die Substitution im Kern. Der Anschaulichkeit wegen mögen hier noch einmal einige der beweisenden Werte aus den vorstehenden Tabellen einander gegenübergestellt werden (sie beziehen sich auf die Konzentration 50 und gelbes Licht).

Anilin	Monomethylanilin	Dimethylanilin	*o*-Toluidin — 10·37°
— 12·75°	— 8·10°	— 7·23°	*m*-Toluidin — 12·38°
	Monoäthylanilin	Diäthylanilin	
	— 7.59°	— 6·27°	

Die *m*-Verbindung zeigt diesen Einfluss der Verschiedenheit in der Substitution viel deutlicher als die *o*-Verbindung, deren Werte z. B. von denen des Monomethylanilins, namentlich in den schwächern Konzentrationen nicht sehr wesentlich abweichen.

Ähnlich wie die freie Aminogruppe eines Lösungsmittels wirkt auch die Anwesenheit des Stickstoffs im Kern bei den heterozyklischen Verbindungen: Pyridin und Chinolin. Die Werte der Pyridinlösungen gehören zu den grössten Linksdrehungen, die der Ester in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigte, während der Einfluss des Chinolins schwächer, aber doch immer noch sehr beträchtlich ist. Auch hier zeigte der Weinsäureester wiederum analoge Verhältnisse[1]).

Ganz anders hingegen macht sich der Einfluss des Stickstoffs bemerkbar, wenn er in Form der Nitrogruppe im Lösungsmittel vorhanden ist. Wie die mit

Nitromethan, Nitrobenzol, *o*- und *m*-Nitrotoluol

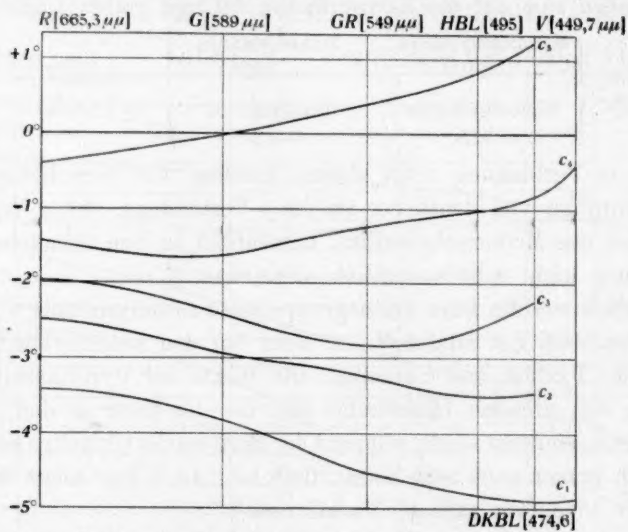
angestellten Versuchsreihen beweisen, zeigen diese Körper ganz allgemein eine Tendenz zur Drehungsumkehr. Der Einfluss der Nitrogruppe zeigt viel Ähnlichkeit mit dem der Halogene, doch scheint er nicht so bedeutend zu sein. Ein Bild dieser Analogie geben einige Vergleichszahlen, die sich auf analoge Punkte der betreffenden Lösungsmittel, d. h. auf gleiche Konzentration und Farbe beziehen.

o-Fluortoluol	— 2·88°	*o*-Nitrotoluol	— 3·40°
Chlorbenzol	— 1·70°	Nitrobenzol	— 3·53°

Die Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich bei den Nitroverbindungen wiederum in der Abschwächung der Linksdrehung des Esters und in der Anomalie der Dispersionskurven aus. Positive Drehungswerte werden nur beim *m*-Nitrotoluol in der schwächsten Konzentration erreicht. Die Änderung der Dispersionskurve dieses Körpers mit der

[1]) Rothgiesser, loc. cit. 36.

Konzentration gibt ein besonders regelmässiges Bild dafür, wie beim Vorhandensein einer Tendenz zur Drehungsumkehr, die Verwandlung der fallenden, dem reinen Ester entsprechenden Dispersionskurve in eine steigende vor sich geht. Auf der folgenden Kurventafel, die demnach alle vorher in den Tabellen für dieses Lösungsmittel angegebenen Werte enthält, sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt.



Äpfelsaures Dimethyl gelöst in Nitrotoluol (meta)
Konzentrationen: $c_1 = 50$, $c_2 = 35$, $c_3 = 12{\cdot}5$, $c_4 = 5$, $c_5 = 2{\cdot}5$.

Fig. 12.

In der Konzentration 50 liegt das Maximum der Dispersionskurve im Dunkelblau und wandert allmählich über alle Farben mit fallender Konzentration, die den sich steigernden Einfluss des Lösungsmittels mit sich bringen muss, nach dem Rot hin, bis es bei der Konzentration 2·5 ausserhalb des beobachteten Spektralgebietes zu liegen kommt und damit der Dispersionskurve einen vollkommen positiven Charakter verleiht. Auch bei den andern Nitrokörpern, wie überhaupt bei allen in bezug auf ihre Drehungsbeeinflussung entsprechenden Lösungsmitteln liegen die Verhältnisse analog, doch zeigt dieses Beispiel sie besonders deutlich, weil hier zufällig jede Verschiebung des Drehungsmaximums um eines der untersuchten Wellenlängenintervalle mit den doch willkürlich herausgegriffenen Konzentrationen zusammenfällt.

Auch noch in anderer Beziehung bietet der Einfluss dieses Lösungsmittels Interesse. Vergleicht man nämlich die beiden isomeren Nitrotoluole in ihrer Wirkung mit den bei den isomeren Toluidinen gefun-

denen Werten, so zeigen in beiden Fällen übereinstimmend die *m*-Verbindungen die grössern Abweichungen von der Drehung des reinen Esters.

Ein gleiches Verhalten wie die Nitrokörper zeigt auch der Ester der Salpetersäure, das Äthylnitrat, nur ist die Tendenz zur Drehungsumkehr etwas stärker, es werden bereits bei der Konzentration 5 positive Werte erreicht.

Dagegen zeigen die Lösungsmittel, die eine Nitrilgruppe enthalten, in ihrem Einfluss ein abweichendes Verhalten. Die im Benzylcyanid erhaltenen Werte weichen nur sehr wenig von der spezifischen Drehung des reinen Esters ab, während sich beim Acetonitril auch in bezug auf die Rotationsdispersion eine deutliche Erhöhung der Linksdrehung bemerkbar macht.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Dimethylsulfat, Methylrhodanat, Allylsenföl.

c angenähert	Lichtart	Dimethylsulfat		Methylrhodanat		Allylsenföl	
		α	[α]	α	[α]	α	[α]
50	*r*	— 2·19	— 4·38	— 2·50	— 5·01	— 2·47	— 4·93
	g	— 2·61	— 5·23	— 3·00	— 6·01	— 2·95	— 5·88
	gr	— 2·92	— 5·85	— 3·40	— 6·81	— 3·42	— 6·82
	hbl	— 3·26	— 6·53	— 3·65	— 7·31	— 3·83	— 7·64
	dkbl	— 3·35	— 6·71	— 4·05	— 8·12	— 3·99	— 7·96
	v	— 3·39	— 6·79	— 4·00	— 8·02	— 4·13	— 8·24
25	*r*	— 1·02	— 4·08	— 1·27	— 5·09	— 1·13	— 4·51
	g	— 1·20	— 4·80	— 1·52	— 6·09	— 1·29	— 5·15
	gr	— 1·35	— 5·41	— 1·72 ?	— 6·89	— 1·45	— 5·78
	hbl	— 1·47	— 5·89	— 1·83	— 7·33	— 1·62	— 6·46
	dkbl	— 1·55	— 6·21	— 1·82	— 7·29	— 1·72	— 6·86
12·5	*r*	— 0·50	— 4·00	— 0·65	— 5·21	— 0·48	— 3·83
	g	— 0·59	— 4·72	— 0·80	— 6·41	— 0·56	— 4·47
	gr	— 0·67	— 5·37	— 0·86 ?	— 6·89	— 0·66	— 5·27
	hbl	— 0·73	— 5·85	— 0·86	— 6·89	— 0·72	— 5·74
	dkbl	— 0·76	— 6·09	— 0·85	— 6·81	— 0·76	— 6·06
5	*r*	— 0·19	— 3·89	— 0·28	— 5·54	— 0·23	— 4·36
	g	— 0·22	— 4·51	— 0·35	— 6·93	— 0·25	— 4·73
	gr	— 0·25	— 5·12	— 0·43 ?	— 8·51	— 0·28	— 5·30
	hbl	— 0·26	— 5·33	— 0·40	— 7·91	— 0·31	— 5·87
	dkbl	— 0·24	— 4·92	— 0·36 ?	— 7·12	— 0·33	— 6·25
	v	— 0·21	— 4·30	— 0·31	— 6·13	— 0·36	— 6·82
2·5	*r*	— 0·09	— 3·69	— 0·14	— 5·54	— 0·15	— 5·68
	g	— 0·10	— 4·10	— 0·13	— 5·14	— 0·17	— 6·44
	gr	— 0·10	— 4·10	— 0·10 ?	— 3·96	— 0·19	— 7·20
	hbl	— 0·09	— 3·69	— 0·08	— 3·17	— 0·21	— 7·95
	dkbl	— 0·08	— 3·28	— 0·06	— 2·37	— 0·22	— 8·33

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Dimethylsulfat		Methylrhodanat		Allylsenföl	
49·950	4·882	49·903	5·054	50·135	5·280
24·975	2·441	24·9515	2·527	25·0675	2·640
12·4875		12·4758		12·5338	

Die Wirkung dieser Lösungsmittel auf die Drehung des Esters ist im allgemeinen eine ziemlich geringe. Sie zeigen eine gewisse Tendenz zur Drehungsumkehr, die sich in der Abschwächung der Linksdrehung des Esters und in dem anomalen Verhalten der Dispersionskurven der schwächern Konzentrationen in Dimethylsulfat und Methylrhodanat ausspricht. Ein interessantes Verhalten zeigt beim Allylsenföl die Konzentrationskurve, sie besitzt bei der Konzentration 12·5 ein Minimum und nähert sich nach beiden Seiten hin der spezifischen Drehung des reinen Esters.

2. Anorganische Lösungsmittel.

Äpfelsaures Dimethyl.

Wasser, Schwefelsäure, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid.

Weinsaures Diäthyl.

Schwefelsäure, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid.

c angenähert	Lichtart	Wasser		Schwefelsäure		Arsentrichlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·68	— 6·78	— 1·23	— 12·28	+ 3·21	+ 6·39
	g	— 0·75	— 7·42	— 1·53	— 15·27	+ 4·25	+ 8·47
	gr	— 1·00	— 9·97	— 1·81	— 18·07	+ 5·38	+ 10·72
	hbl	— 1·07	— 10·67	— 2·22	— 22·16	+ 6·88	+ 13·71
	dkbl	— 1·14	— 11·36	— 2·37	— 23·66	+ 7·98	+ 15·90
	v	— 1·27	— 12·62	— 2·55	— 25·45	+ 9·11	+ 18·15
		l = 0·2 *dcm*		*l* = 0·2 *dcm*			
25	*r*	— 1·82	— 7·26	— 4·45	— 17·77	+ 2·34	+ 9·32
	g	— 2·28	— 9·09	— 5·56	— 22·20	+ 2·92	+ 11·63
	gr	— 2·62	— 10·45	— 6·69	— 26·71	+ 3·86	+ 15·38
	hbl	— 3·18	— 12·68	— 7·95	— 31·74	+ 4·91	+ 19·56
	dkbl	— 3·53	— 14·07	— 8·69	— 34·70	+ 5·73	+ 22·83
12·5	*r*	— 0·99	— 7·89	— 2·66	— 21·24	+ 1·36	+ 10·84
	g	— 1·24	— 9·89	— 3·30	— 26·35	+ 1·62	+ 12·91
	gr	— 1·49	— 11·88	— 3·95	— 31·54	+ 2·15	+ 17·13
	hbl	— 1·66	— 13·24	— 4·75	— 37·93	+ 2·65	+ 21·12
	dkbl	— 1·75	— 13·95	— 5·16	— 41·21	+ 3·15	+ 25·10
5	*r*	— 0·38	— 7·79	— 1·11	— 23·07	+ 0·59	+ 11·52
	g	— 0·46	— 9·43	— 1·45	— 30·14	+ 0·76	+ 14·84
	gr	— 0·54	— 11·04	— 1·64	— 34·09	+ 0·95	+ 18·55
	hbl	— 0·62	— 12·70	— 2·00	— 41·57	+ 1·19	+ 23·23
	dkbl	— 0·66	— 13·52	— 2·19	— 45·52	+ 1·33	+ 25·97
	v	— 0·69	— 14·14	— 2·40	— 49·89	+ 1·52	+ 29·68
2·5	*r*	— 0·19	— 7·59	— 0·55	— 22·86	+ 0·21	+ 8·20
	g	— 0·22	— 8·79	— 0·71	— 29·52	+ 0·27	+ 10·54
	gr	— 0·23	— 9·19	— 0·81	— 33·67	+ 0·36	+ 14·06
	hbl	— 0·26	— 10·39	— 0·99	— 41·16	+ 0·46	+ 17·96
	dkbl	— 0·30	— 11·99	— 1·08	— 44·90	+ 0·52	+ 20·30

Genaue Konzentrationsangabe, g Substanz in 100 ccm.

Wasser	Schwefelsäure	Arsentrichlorid
50·162	50·089	50·200
25·081	25·0445	25·100
12·5405	12·5223	12·550
4·880	4·811	5·122
2·5025	2·4055	2·561

c angenähert	Lichtart	Phosphoroxychlorid		Phosphortrichlorid		*l* in dcm
		α	[α]	α	[α]	
50	*r*	— 2·63	— 25·91	— 8·38	— 83·24	0·2
	g	— 3·00	— 29·56	— 10·60	— 105·31	
	gr	—	—	— 13·16	— 130·75	
	hbl	— 3·80	— 37·44	— 16·78	— 166·71	
	dkbl	—	—	— 18·41	— 182·91	
	v	—	—	— 21·26	— 211·22	
25	*r*			— 4·40	— 87·99	0·2
	g			— 5·51	— 110·18	
	gr			— 7·00	— 139·98	
	hbl			— 8·94	— 178·77	
	dkbl			— 9·77	— 195·37	
	v			— 11·14	— 222·76	
5	*r*	— 0·71	— 14·08	— 4·84	— 91·36	
	g	— 0·91	— 18·04	— 6·23	— 117·59	
	gr	— 1·08	— 21·42	— 7·55	— 142·51	
	hbl	— 1·29	— 25·58	— 9·75	— 184·03	
	dkbl	— 1·37	— 27·17	— 10·76	— 203·10	
	v	— 1·50	— 29·74	— 12·23	— 230·84	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphoroxychlorid	Phosphortrichlorid
50·745	50·326
5·043	25·004
	5·298

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Schwefelsäure		Arsentrichlorid		*l* in dcm
		α	[α]	α	[α]	
50	*r*	+ 2·23	+ 22·33	— 1·07	— 10·71	0·2
	g	+ 2·80	+ 28·04	— 1·49	— 14·91	
	gr	+ 3·21	+ 32·15	— 1·98	— 19·82	
	hbl	+ 3·75	+ 37·55	— 2·73	— 27·33	
	dkbl	+ 4·04	+ 40·46	— 3·32	— 33·23	
	v	+ 4·40	+ 44·06	— 3·96	— 39·64	
25	*r*	+ 1·60	+ 32·05	— 2·56	— 10·25	
	g	+ 1·85	+ 37·05	— 3·62	— 14·49	
	gr	+ 2·18	+ 43·66	— 4·82	— 19·30	
	hbl	+ 2·70	+ 54·08	— 6·74	— 26·98	
	dkbl	+ 3·07	+ 61·49	— 8·16	— 32·67	
		$l = 0{\cdot}2$ dcm				

c angenähert	Lichtart	Schwefelsäure		Arsentrichlorid		l in dcm
		α	[α]	α	[α]	
12·5	r	+ 4·14	+ 33·17	— 1·24	— 9·93	
	g	+ 4·88	+ 39·10	— 1·75	— 14·01	
	gr	+ 5·99	+ 47·99	— 2·34	— 18·74	
	hbl	+ 7·16	+ 57·36	— 3·27	— 26·18	
	dkbl	+ 7·95	+ 63·69	— 3·97	— 31·79	
5	r	+ 2·41	+ 47·84	— 0·12	— 2·47	
	g	+ 3·06	+ 60·74	— 0·25	— 5·15	
	gr	+ 3·67	+ 72·85	— 0·35	— 7·20	
	hbl	+ 4·38	+ 86·94	— 0·53	— 10·91	
	dkbl	+ 4·87	+ 96·67	— 0·66	— 13·58	
	v	+ 5·47	+ 108·57	— 0·83	— 17·08	
2·5	r	+ 1·25	+ 49·62	+ 0·12	+ 4·94	
	g	+ 1·57	+ 62·33	+ 0·11	+ 4·53	
	gr	+ 1·89	+ 75·03	+ 0·10	+ 4·12	
	hbl	+ 2·25	+ 89·32	+ 0·09	+ 3·70	
	dkbl	+ 2·49	+ 98·85	+ 0·08	+ 3·29	

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Phosphoroxychlorid		Phosphortrichlorid		c angenähert
		α	[α]	α	[α]	
50	r	+ 3·24	+ 6·34	— 9·00	— 175·53	25
	g	+ 3·44	+ 6·73	— 11·38	— 221·95	
	gr	+ 3·42	+ 6·69	— 14·31	— 279·10	
	hbl	+ 2·54	+ 4·97	— 18·40	— 358·87	
	dkbl	+ 1·89	+ 3·70	— 20·14	— 417·38	
	v	+ 0·79	+ 1·55	— 23·34	— 455·22	
				l = 0·2 dcm		
25	r	+ 1·65	+ 6·46			
	g	+ 1·79	+ 7·01			
	gr	+ 1·74	+ 6·81			
	hbl	+ 1·33	+ 5·21			
	dkbl	+ 1·10	+ 4·30			
12·5	r	+ 0·79	+ 6·18			
	g	+ 0·85	+ 6·65			
	gr	+ 0·81	+ 6·34			
	hbl	+ 0·63	+ 4·93			
	dkbl	+ 0·53	+ 4·15			
5	r	+ 0·21	+ 4·16	— 1·64	— 163·71	
	g	+ 0·25	+ 4·95	— 2·14	— 213·62	
	gr	+ 0·19	+ 3·77	— 2·75	— 274·51	
	hbl	+ 0·06	+ 1·19	— 3·45	— 344·38	
	dkbl	— 0·02	— 0·40	— 3·79	— 378·32	
	v	— 0·09	— 1·78	— 4·22	— 421·24	
				l = 0·2 dcm		
2·5	r	+ 0·03	+ 1·19			
	g	+ 0·07	+ 2·77			
	gr	+ 0·01	+ 0·40			
	hbl	— 0·06	— 2·38			
	dkbl	— 0·10	— 3·96			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Schwefelsäure	Arsentrichlorid
49·928	49·954
24·964	24·977
12·482	12·4885
5·038	4·859
2·519	2·4295

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphoroxychlorid	Phosphortrichlorid
51·104	25·636
25·552	5·009
12·776	—
5·046	—
2·523	—

Die Wahl der anorganischen Lösungsmittel war schon durch die geringe Zahl der überhaupt vorhandenen anorganischen Flüssigkeiten sehr beschränkt, denn da in dieser Arbeit keine Lösungsmittelgemische in Anwendung kamen, konnten nur solche in Betracht gezogen werden. Anderseits reagierten einige diesen Bedingungen genügende anorganische Verbindungen, wie das Siliciumtetrachlorid, das Zinntetrachlorid und das Antimonpentachlorid mit den Estern unter Abscheidung fester Körper und konnten deswegen nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, die demnach auf die oben in den Tabellen angegebenen Lösungsmittel beschränkt waren. Da mit Ausnahme des Wassers die andern Verbindungen noch keine Verwendung als Lösungsmittel bei optischen Untersuchungen gefunden haben, wurde, um einen vollständigern Anhalt für ihre Wirkungsweise zu gewinnen, auch der Weinsäureester zum Vergleich herangezogen.

Das Wasser, das nur als Lösungsmittel für den Äpfelsäureester Verwendung fand, übt keinen erheblichen Einfluss auf sein Drehungsvermögen aus, auch zeigten die wässerigen Lösungen nach 24 Stunden keine merkbare Drehungsänderung, so dass allem Anscheine nach bei den hier obwaltenden Bedingungen keine Verseifung des Esters stattfindet.

Was nun die andern anorganischen Lösungsmittel angeht, so brachte das Arbeiten mit diesen einige experimentelle Schwierigkeiten mit sich; es zeigte sich nämlich, dass die sonst immer angewandte Abdichtung der Polarisationsröhren für diese Zwecke nicht ausreichte, die Lösung floss zwischen Schliff- und Deckglas aus der Röhre aus und nahm die Metallteile derselben stark mit, doch gelang es schliesslich die Polarisation dieser Lösungen durch Auswahl einer besonders exakt geschliffenen Röhre und durch Einfettung des Schliffes, wie auch der Gewinde zu

ermöglichen. Wegen der ausserordentlich unangenehmen und die Gesundheit schädigenden Eigenschaften der Phosphorchloride wurden hier im allgemeinen nicht alle sonst in Betracht gezogenen Konzentrationen untersucht, doch geben auch schon die zwei oder drei in jedem Falle angestellten Versuchsreihen ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Konzentrationskurve in dem betreffenden Lösungsmittel.

Die Schwefelsäure, die für diese Bestimmungen Verwendung fand, war das reinste 100%ige Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum. Die Ester lösten sich darin unter starker Wärmeentwicklung, es wurde deswegen das Lösungsmittel in kleinen Portionen hinzugegeben und durch Kühlung die Erwärmung möglichst vermieden. Die entstehenden Lösungen zeigten alsdann vollkommen konstante Drehung, was durch eine nochmalige Ablesung nach 24 Stunden kontrolliert wurde. Der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die Drehungsgrösse der Ester gehört zu den stärksten überhaupt beobachteten und äussert sich in einer Erhöhung in der den Estern zukommenden Drehungsrichtung. Der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die Drehung des Weinsäureesters ist bedeutend stärker, wie man aus einem Vergleich der bei beiden Estern erhaltenen Werte mit den spezifischen Drehungen der reinen Ester ersehen kann.

Stellt man die bei der Lösung des Äpfelsäureesters in Schwefelsäure erhaltenen Werte der vorher mit Dimethylsulfat ausgeführten Versuchsreihe gegenüber, so bestätigen sich die vorher über den Einfluss der Hydroxylgruppe und deren Verschluss gemachten Beobachtungen hier nicht, doch weist auch hier wiederum schon das abnorme Verhalten bei der Mischung von aktiver Substanz und Lösungsmittel auf eine Ausnahme hin. Die Dispersions-, sowie die Konzentrationskurven der schwefelsauren Lösungen zeigen in beiden Fällen einen normalen Verlauf.

Eine hierzu vollkommen entgegengesetzte Wirkung übt das Arsentrichlorid aus, es besitzt von allen bisher untersuchten Lösungsmitteln die stärkste Tendenz zur Drehungsumkehr. Bereits in der Konzentration 50 werden beim Äpfelsäureester und analog beim Weinsäureester ziemlich hohe Werte gefunden, die ein der spezifischen Drehung des betreffenden Esters entgegengesetztes Vorzeichen tragen. Die höchsten Werte werden im Violett erreicht und betragen für das

d-weinsaure Diäthyl -39.64°

und für das

l-äpfelsaure Dimethyl $+29.68^\circ$.

Auch die Dispersionskurve ist in beiden Fällen bereits in der stärksten Konzentration vollkommen normal, was nach dem vorher Ge-

zeigten besonders deutlich die starke Tendenz dieses Lösungsmittels zur Drehungsumkehr zum Ausdruck bringt.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt bei diesem Lösungsmittel die Konzentrationskurve des Weinsäureesters, die zum Vergleich mit der normalen des Äpfelsäureesters und den Drehungen der reinen Ester für zwei der untersuchten Farben auf dem folgenden Kurvenblatt vereinigt ist. Durch die Ordinatenachse werden die spezifischen Drehungen bestimmt, auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen in der ihnen entsprechenden Entfernung von der Ordinatenachse angegeben.

l-äpfelsaures Dimethyl. *d*-weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Arsentrichlorid [α] r	Arsentrichlorid [α] hbl	c angenähert	Arsentrichlorid [α] r	Arsentrichlorid [α] hbl
2·5	+ 8·20°	+ 17·96°	2·5	+ 4·94°	+ 3·70°
5	+ 11·52	+ 23·23	5	— 2·47	— 10·91
12·5	+ 10·84	+ 21·12	12·5	— 9·93	— 26·18
25	+ 9·32	+ 19·56	25	— 10·25	— 26·98
50	+ 6·39	+ 13·71	50	— 10·71	— 27·33

Fig. 13.

Während die Konzentrationskurven des Äpfelsäureesters sich mit steigender Konzentration in normaler Weise der Linksdrehung des reinen Esters nähern und bei der Konzentration 5 die Umkehr nach dem dem

inaktiven Lösungsmittel zukommenden Nullpunkt zeigen, sind die Konzentrationskurven des Weinsäureesters vollkommen anormal: je stärker der Gehalt an Weinsäureester ist, desto verschiedener wird die spezifische Drehung der Lösung von der des aktiven Körpers und kommt ihr in der schwächsten Konzentration sehr nahe, indem sie bereits, dem reinen Ester entsprechend, positive Werte erreicht. Man muss demnach, wie auch die punktierten Verlängerungen der Kurven andeuten, auf beiden Seiten einen Umkehrpunkt annehmen, auf den auch schon die nur schwache Drehungszunahme beim Übergang von der Konzentration 25 zur Konzentration 50 hinweist.

Eine Verschiedenheit in ihrem optischen Verhalten weisen die Lösungen der beiden Ester in den Phosphorchloriden auf. So zeigt der Äpfelsäureester in Phosphoroxychlorid gelöst, die Erscheinung der Mutarotation, während dies beim Weinsäureester trotz zweimaliger Kontrolle der Drehungsgrösse nach je 24 Stunden nicht nachzuweisen war.

Den Verlauf der Mutarotation des Äpfelsäureesters in Phosphoroxychlorid für die beiden untersuchten Konzentrationen gibt folgende Tabelle. Auch diese Werte beziehen sich wiederum auf rotes Licht.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Phosphoroxychlorid.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	5 Min.	—	—	— 0·36	— 7·14
	10 „	— 1·85	— 3·65	—	—
	20 „	— 1·88	— 3·70	— 0·44	— 8·72
	40 „	— 1·90	— 3·74	— 0·50	— 9·91
	60 „	— 1·94	— 3·82	— 0·54	— 10·71
	120 „	— 1·97	— 3·88	— 0·55	— 10·91
	180 „	— 2·00	— 3·94	— 0·55	— 10·91
	240 „	—	—	— 0·56	— 11·10
2. Tag	—	— 3·17	— 6·25	— 0·63	— 12·49
	—	— 3·40	— 6·70	— 0·66	— 13·09
3. Tag	—	—	—	— 0·70	— 13·88
4. Tag	—	— 6·28	— 12·38	— 0·71	— 14·08
	—	— 6·61	— 13·03	—	—
5. Tag	—	— 7·84	— 15·45	— 0·71	— 14·08
6. Tag	—	— 8·86	— 17·46	—	—
7. Tag	—	— 10·13	— 19·96	—	—
8. Tag	—	— 11·24	— 22·15	—	—
9. Tag	—	— 12·00	— 23·65	—	—
10. Tag	—	—	—	—	—
11. Tag	—	— 13·00	— 25·62	—	—
12. Tag	—	— 13·15	— 25·91	—	—
13. Tag	—	— 13·15	— 25·91	—	—

Genaue Konzentrationsangabe.
g Substanz in 100 ccm.

Phosphoroxychlorid
50·745
5·043

Auch hier nimmt die Geschwindigkeit mit der Verdünnung zu. Die Erscheinung erstreckt sich auf eine aussergewöhnlich lange Zeit: bei der Konzentration 50 wird erst am 13. Tage nach der Mischung, bei der Konzentration 5 am vierten Tage ein konstanter Endpunkt erreicht, auf den sich die Dispersionsbestimmung in der Tabelle zu Anfang des Abschnittes bezieht.

Diesem verschiedenen Verhalten der Ester bei ihrer Lösung entspricht auch die Verschiedenheit der Einwirkung auf ihre Drehungsgrösse. Während das Phosphoroxychlorid beim Weinsäureester eine Tendenz zur Drehungsumkehr zeigt und in den schwächern Konzentrationen auch negative Werte aufweist, bewirkt es beim Äpfelsäureester eine starke Erhöhung der Linksdrehung.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Phosphortrichlorid. Hier war allerdings bei beiden Estern die Erscheinung der Mutarotation wahrzunehmen, deren Verlauf durch folgende Tabellen gegeben wird.

l-**äpfelsaures Dimethyl.** Lösungsmittel: **Phosphortrichlorid.**

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$ [50·326] α_R	$[\alpha]_R$	$c = 25$ [25·004] α_R	$[\alpha]_R$	$c = 5$ [5·298] α_R	$[\alpha]_R$
				$l = 0{\cdot}2$ dcm			
1. Tag	10 Min.	—	—	—	—	— 1·35	— 25·48
	30 „	—	—	— 4·52	— 90·39	— 3·63	— 68·52
	45 „	— 43·45	— 86·34	— 4·47	— 89·39	— 4·36	— 82·30
	60 „	— 43·39	— 86·22	— 4·46	— 89·19	— 4·64	— 87·58
	90 „	— 43·08	— 85·60	— 4·45	— 88·99	— 4·80	— 90·60
	120 „	— 42·95	— 85·34	— 4·44	— 88·79	— 4·89	— 92·30
	180 „	—	—	—	—	— 4·87	— 91·92
2. Tag	—	—	—	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
	—	—	—	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
3. Tag	—	— 42·12	— 83·69	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
	—	— 42·10	— 83·65	—	—	—	—
4. Tag	—	— 41·89	— 83·24	—	—	—	—
	—	— 41·89	— 83·24		—		—
5. Tag	—	— 41·89	— 83·24	—	—	—	

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Phosphortrichlorid.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 25$, $l = 0\cdot2$ dcm α_R	$[\alpha]_R$	$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	20 Min.	— 2·19	— 42·71	—	—
	30 „	— 2·50	— 48·76	— 3·52	— 70·27
	45 „	— 2·80	— 54·61	— 3·94	— 78·66
	60 „	— 3·19	— 62·22	— 4·20	— 83·85
	90 „	— 3·55	— 69·24	— 4·36	— 87·04
	120 „	— 4·02	— 78·41	— 4·58	— 91·44
	180 „	— 4·82	— 94·01	— 4·96	— 99·02
	240 „	— 5·14	— 100·25	— 5·26	— 105·01
2. Tag	—	— 8·97	— 174·95	— 8·18	— 163·31
	—	— 8·99	— 175·34	—	—
	—	—	—	— 8·20	— 163·71
	—	— 9·00	— 175·53	—	—
3. Tag	—	— 9·00	— 175·53	— 8·20	— 163·71

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphortrichlorid

25·636

5·009

Diese Zahlen geben meist nur das Ende der Erscheinung, da ein Überführen der Lösungen in das Polarisationsrohr wegen der beim Lösen eintretenden Gasentwicklung erst eine halbe bis eine Stunde nach erfolgter Mischung möglich war. Auch hier findet sich beim Äpfelsäureester die interessante Erscheinung eines Drehungsmaximums mit nachheriger Drehungsabnahme, bei der Konzentration 25 war nur noch der absteigende Ast der Kurve zu beobachten. Die Mutarotation gelangte nach ungefähr drei Tagen zu einem konstanten Endpunkt. Die auf diesen Endwert sich beziehenden Dispersionsbestimmungen zeigen die beim Phosphoroxychlorid gemachte Beobachtung des entgegengesetzten Verhaltens der beiden Ester in analoger, aber noch viel krasserer Weise. Sowohl die Lösung des *d*-Weinsäureesters wie des *l*-Äpfelsäureesters zeigen eine ausserordentlich hohe Linksdrehung, die alle bisher bei beiden Estern beobachteten Drehungsumkehrungen und Verstärkungen weit überragt. Sie erreicht im Violetten für den *d*-Weinsäureester das Maximum bei

$$-455\cdot22^{0}$$

und für den *l*-Äpfelsäureester bei

$$-230\cdot84^{0}.$$

Auch in diesem Lösungsmittel zeigt wieder, soweit die wenigen untersuchten Konzentrationen einen Überblick gestatten, die Konzen-

trationskurve des Äpfelsäureesters einen normalen, die des Weinsäureesters einen anormalen Verlauf, denn hier stehen die bei der Konzentration 5 erhaltenen Werte der spezifischen Drehung des reinen Esters näher als die bei der Konzentration 50 gefundenen.

Zusammenfassung.

Bei einem Rückblick auf das ganze Material vorliegender Arbeit wird das folgende Kurvenblatt, das in graphischer Darstellung Dispersionskurven von Beispielen der meisten untersuchten Gruppen enthält, zunächst über die Grösse der Drehungsbeeinflussung die beste Übersicht gestatten.

c angenähert	Lichtart		Arsentrichlorid	Tetrabromäthan	Dichlorbenzol	Glycerin
5	*r*	[α]	+ 11·52°	+ 8·56°	+ 1·97°	— 2·42°
	g		+ 14·84	+ 11·82	+ 3·54	— 2·02
	gr		+ 18·55	+ 14·68	+ 5·12	— 1·41
	hbl		+ 23·23	+ 17·13	+ 6·69	0·00
	dkbl		+ 25·97	+ 19·98	+ 8·27	+ 0·40
	v		+ 29·68	+ 24·26	+ 9·84	+ 1·41

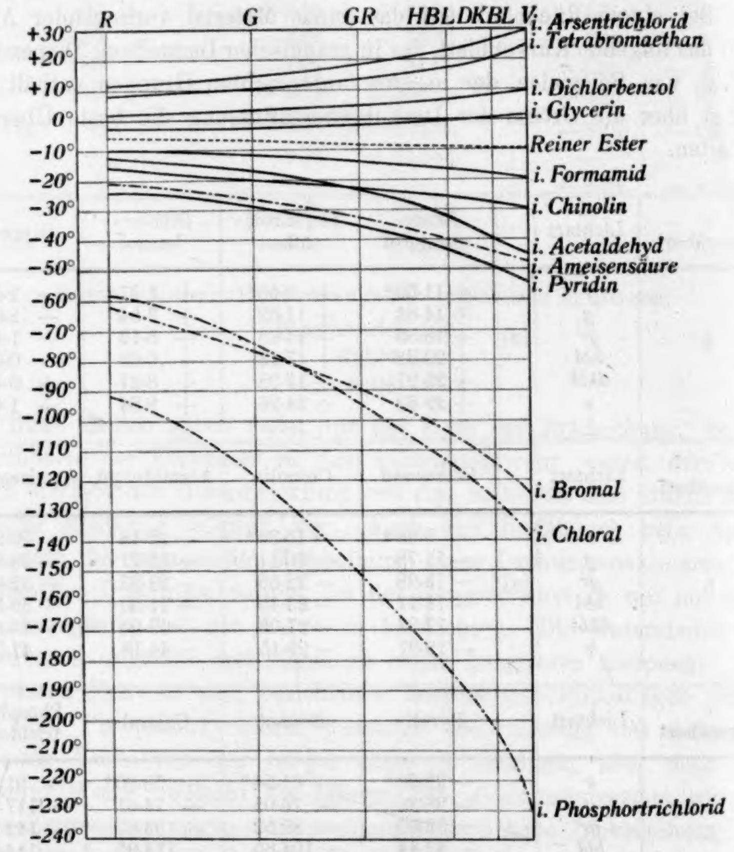
c angenähert	Lichtart		Formamid	Chinolin	Acetaldehyd	Ameisensäure
5	*r*	[α]	— 9·38°	— 15·39°	— 12·48°	— 20·35°
	g		— 11·78	— 20·11	— 16·77	— 26·81
	gr		— 13·98	— 22·58	— 23·93	— 32·01
	hbl		— 16·77	— 25·45	— 31·50	— 39·53
	dkbl		— 17·97	— 27·09	— 40·50	— 43·87
	v		— 19·97	— 29·15	— 44·18	— 47·05

c angenähert	Lichtart		Pyridin	Bromal	Chloral	Phosphortrichlorid
5	*r*	[α]	— 23·93°	— 61·54°	— 58·80°	— 91·36°
	g		— 28·36	— 76·05	— 74·61	— 117·59
	gr		— 36·00	— 89.52	— 93·67	— 142·51
	hbl		— 42·44	— 104·85	— 114·95	— 184·03
	dkbl		— 49·48	— 113·14	— 125·29	— 203.10
	v		— 54·30	— 124·33	— 137·86	— 230·84

Mit Ausnahme der nach einer Mutarotation erhaltenen Endwerte der Lösungen des Esters in Chloral, Bromal und Phosphortrichlorid, die eine ganz abnorm starke Drehungssteigerung hervorrufen, fallen alle übrigen Dispersionskurven, von denen der Übersicht wegen nur einige wenige bei der Konzentration 5 beobachtete auf dem Kurvenblatt angegeben sind, in das von den Dispersionskurven des Pyridins und des

Arsentrichlorids eingeschlossene Gebiet, das im Vergleich zur spezifischen Drehung des reinen Esters ausserordentlich weit erscheinen muss.

Alle diese Lösungsmittel zeigten einen offenbar mit ihrer Konstitution in Zusammenhang stehenden Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters. Besonders deutlich waren die einzelnen Gruppen von Verbindungen zukommenden gemeinsamen Wirkungen. So zeigte die ausser-



Lösungen äpfelsauren Dimethyls in der Konzentration $c = 5$.

Fig. 14.

ordentlich grosse Anzahl der untersuchten organischen Halogenderivate in jedem Falle eine ausgesprochene Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren. Die Ausnahmestellung dreier Halogenverbindungen, des Chlorals, des Bromals und des Acetylchlorids fand in ihrem abnormen Verhalten bei der Mischung mit dem aktiven Körper eine vollgültige Erklärung. Die Lösungsmittel, die eine Nitro- oder Hydroxyl-

gruppe enthielten, zeigten in ihrem Einfluss ein ähnliches Verhalten wie die Halogenderivate, während die freie Aminogruppe im Molekül des Lösungsmittels, wie auch der im Kern enthaltene Stickstoff der heterozyklischen Verbindungen eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters mit sich brachte. Eine Stütze dafür, dass dieser Einfluss tatsächlich auf der Anwesenheit dieser Gruppe im Molekül des Lösungsmittels beruhe, gab für die Hydroxyl- und die Aminogruppe der Umstand, dass ihre Einwirkung auf das Drehungsvermögen des Esters abgeschwächt oder aufgehoben wurde, wenn man sie durch Alkylgruppen oder andere Radikale verschloss. Die hierbei erhaltenen Werte kamen in zwei Fällen quantitativen Verhältnissen nahe. Auch der Einfluss der Methylgruppe des Lösungsmittels scheint wenigstens in einfacher Substitution in einer Tendenz zur Drehungsumkehr zu bestehen, wie bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und der homologen Fettsäuren zu zeigen Gelegenheit war. — Auch hier fand wieder die Ausnahmestellung der Ameisensäure in der von den gewöhnlichen Verhältnissen abweichend beobachteten Erscheinung der Mutarotation ihre Erklärung. — Im Gegensatz hierzu zeigte die Aldehydgruppe in Verbindungen der aliphatischen Reihe eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters, in Verbindungen der aromatischen Reihe eine schwächere, aber noch deutlich wahrnehmbare analoge Tendenz.

Interessante Resultate zeitigte die Untersuchung isomerer Verbindungen. An zwei Beispielen liess sich die stärkere Drehungsbeeinflussung durch die *m*-Verbindung der *o*-Verbindung gegenüber zeigen. Auch der durch Substitution in Seitenkette oder Ring hervorgerufene Unterschied in dem Einfluss auf das Drehungsvermögen wies in allen untersuchten Fällen ein analoges Verhalten auf, unabhängig davon, ob es sich wie beim Fluortoluol und Benzylchlorid um eine Halogengruppe oder, wie bei den Toluidinen und den entsprechenden Alkylanilinen, um eine Alkylgruppe handelte. Entsprechend dem sonstigen chemischen Verhalten war die Wirkung der Substituenten schwächer, wenn sie sich im Kern, und stärker, wenn sie sich in der Seitenkette befanden.

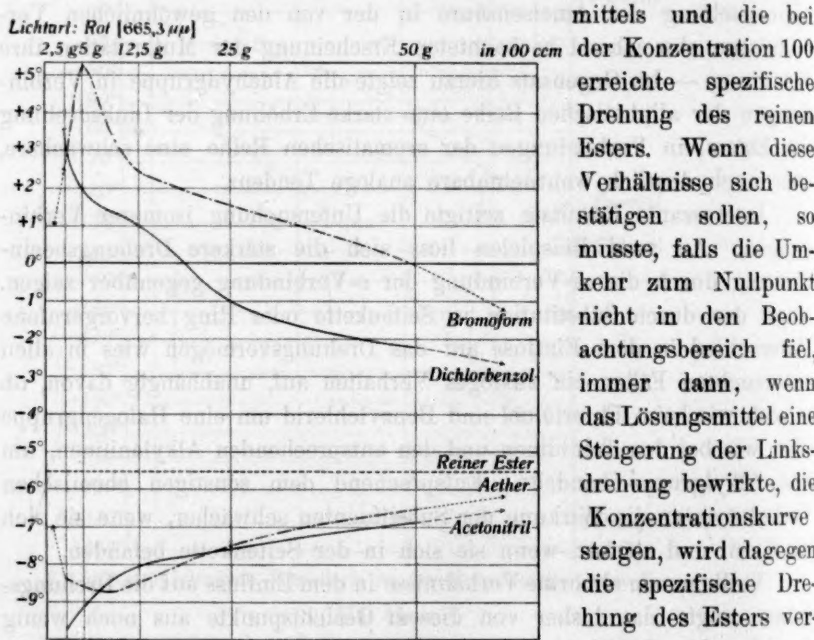
Vollkommen abnorme Verhältnisse in dem Einfluss auf die Drehungsgrösse zeigte das bisher von diesem Gesichtspunkte aus noch wenig durchforschte Gebiet der anorganischen Lösungsmittel, deren Untersuchung auf zwei aktive Körper, einen rechts- und einen linksdrehenden, ausgedehnt wurde. Bei beiden riefen die Halogenphosphorverbindungen Linksdrehung hervor, während sich sonst diese Körper fast immer wie optische Antipoden verhielten.

Was nun die Verhältnisse angeht, die sich durch das Variieren

der Konzentration der Lösungen ergeben haben, so dürfte wiederum durch die graphische Darstellung der sich oft wiederholenden vier charakteristischen Formen der Konzentrationskurven das beste Bild gegeben werden.

c angenähert	Dichlorbenzol $[\alpha]_r$	Acetonitril $[\alpha]_r$	Bromoform $[\alpha]_r$	Äther $[\alpha]_r$
2·5	+ 3·54°	— 9·79°	+ 2·47°	— 8·44°
5	+ 1·97	— 9·18	+ 5·14	— 8·63
12·5	+ 1·05	— 8·04	+ 2·46	— 8·52
25	— 1·01	— 7·59	+ 1·58	— 7·53
50	— 2·21	— 6·83	— 0·04	— 6·61

Zwei Punkte müssen allen Konzentrationskurven gemeinsam sein: der bei der Konzentration 0 erreichte Inaktivitätspunkt des Lösungsmittels und die bei der Konzentration 100 erreichte spezifische Drehung des reinen Esters. Wenn diese Verhältnisse sich bestätigen sollen, so musste, falls die Umkehr zum Nullpunkt nicht in den Beobachtungsbereich fiel, immer dann, wenn das Lösungsmittel eine Steigerung der Linksdrehung bewirkte, die Konzentrationskurve steigen, wird dagegen die spezifische Drehung des Esters verringert oder umgekehrt, so musste sie eine fallende Tendenz aufweisen, da mit steigender Konzentration natürlicherweise eine Annäherung an die Drehung des reinen Esters stattfand. Fiel dagegen die Drehungsumkehr zum



Konzentrationskurven von Lösungen äpfelsauren Dimethyls.

Fig. 15.

Nullpunkt in den Beobachtungsbereich, so zeigten die Konzentrationskurven ein Maximum oder Minimum meist in einer den inaktiven Lösungsmitteln näherstehenden schwachen Konzentration. Anomalien in der Konzentrationskurve zeigte z. B. die Lösung des Weinsäureesters in Arsentrichlorid und Phosphoroxychlorid.

Für die Auffindung einer Gesetzmässigkeit bezüglich der Rotationsdispersion erwies es sich von besonderm Vorteil, dass der den Untersuchungen der Arbeit zugrunde liegende aktive Körper normal dispergierend war. Es zeigen die Versuchsreihen an einer fast unübersehbaren Anzahl von Beispielen, dass die anomale Rotationsdispersion durchaus keine seltene Eigenschaft ist. Sie tritt ohne Ausnahme jedesmal dann ein, wenn dem Lösungsmittel eine Tendenz zur Drehungsumkehr eigen ist, die erhaltenen Drehungswerte sich aber zum Teil noch auf negativem Gebiet bewegen. Da nämlich die Dispersionskurve auf diesem Gebiet normalerweise fallend ist, auf positivem dagegen steigend, so ist es eigentlich natürlich, dass eine Umwandlung der einen Kurve in die andere allmählich erfolgt, wie dies in der allmählichen Wanderung des Drehungsmaximums, bzw. Minimums aus dem blauen Spektralgebiet nach dem roten zum Ausdruck kommt. Verstärkt sich die Tendenz des Lösungsmittels mit fallender Konzentration, so beginnt auch die allmähliche Verschiebung des Maximums, bzw. Minimums der Dispersionskurve, die ihre allmähliche Umwandlung anbahnt und damit die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion mit sich bringt. In allen Versuchsreihen der Arbeit fand sich dieses Verhalten bestätigt, das *m*-Nitrotoluol gab ein Beispiel, das die allmähliche Wanderung des Maximums in allen Stadien erkennen liess. Diese Gesetzmässigkeit in der Rotationsdispersion liess auch die Wirkung der verschiedenen Radikale erkennen, bevor noch eine erhebliche Änderung in der Drehungsgrösse des Esters eingetreten war, und gab damit eine Stütze für Waldens[1]) Worte: „Die Rotationsdispersion scheint eine Eigenschaft zu sein, welche besonders prägnant die Wirkung der Natur der Radikale am asymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht“[2]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 370 (1905).

[2]) Es wäre vielleicht nicht unfruchtbar, wollte man diese Verhältnisse auch für die Erklärung der anomalen Rotationsdispersion der reinen aktiven Körper berücksichtigen. Um ein der vorliegenden Arbeit naheliegendes Beispiel zu wählen: Die normale Rotationsdispersion des Äpfelsäureesters wird durch die Einführung einer Hydroxylgruppe, deren Tendenz zur Drehungsumkehr aus zahlreichen Beispielen dieser Arbeit hervorgeht, anomal; die entstehenden Weinsäureester besitzen also anomale Rotationsdispersion, weil in ihnen durch diese Substituierung eine Tendenz zur Drehungsumkehr hervorgerufen ist. Analoge Verhältnisse zeigen sich

Das Endergebnis dieser Arbeit darf man in dem Nachweis erblicken, dass durch die verschiedenartigsten Lösungsmittel ein in jeder Beziehung gesetzmässiger Einfluss auf das Drehungsvermögen der aktiven Substanz ausgeübt wird. Bei einigen wenigen Beispielen der Arbeit findet sich eine Andeutung dafür, dass vielleicht die Zeit der Durchforschung dieser Verhältnisse auch in quantitativer Beziehung nicht mehr so fern ist, was natürlich einen tiefen Blick in das noch rätselvolle Wesen des optischen Drehungsvermögens überhaupt gestatten wird.

---

auch bei einem Vergleich der Weinsäure und der Äpfelsäure selbst, allerdings hat letztere in verdünnten Lösungen ebenfalls schon anomale Rotationsdispersion. (Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 192 (1902).

Piezochemische Studien. VI.

Von

Ernst Cohen und Katsuji Inouye.

(Eingegangen am 1. 8. 10.)

Zur Thermodynamik der Kompressionsumwandlungselemente[1]).

Nachstehend soll die Thermodynamik des Kompressionsumwandlungselementes dritter Art behandelt werden. Ist diese bekannt, so ergibt sich die des einfachern Elementes vierter Art daraus ohne weiteres.

Wir denken uns also eine galvanische Kette, die nach folgendem Schema zusammengesetzt ist:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung eines Salzes KA, in Berührung mit der stabilen festen Phase dieses Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation	(Kette α)

geschaltet gegen:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion	Gesättigte Lösung des Salzes KA, in Berührung mit der metastabilen festen Phase dieses Salzes	Elektrode, umkehrbar in bezug des Kation	(Kette β).

Um die Gedanken zu fixieren, wählen wir als Salz Zinksulfat; in Kette α als Bodenkörper $ZnSO_4 . 7H_2O$, in β $ZnSO_4 . 6H_2O$.

In erster Linie wollen wir nun z. B. bei der Umwandlungstemperatur den Druckkoeffizienten der E.K. des Kompressionsumwandlungselementes (K. U) berechnen und diesen mit dem experimentell bestimmten Wert vergleichen. Prinzipiell genommen, könnte man hierbei den von Ernst Cohen und Sinnige[2]) beim Clarkschen Element befolgten Weg einschlagen, da ja unser K. U. besteht aus einem Clarkschen Element mit $ZnSO_4 . 7H_2O$ und einem mit $ZnSO_4 . 6H_2O$ als Bodenkörper. Wendet man nun, mutatis mutandis, auf jede dieser beiden

---

[1]) Siehe unsere Abhandlung: Piezochemische Studien V, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 1 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Ketten die Betrachtungen an, die früher für das Clarksche Element entwickelt wurden, so liesse sich aus der Differenz der berechneten Druckkoeffizienten dieser beiden Ketten der des K. U. ermitteln.

Es liegt nun aber eine Schwierigkeit vor. Wie sich sogleich ergeben wird, müsste man dann das spez. Gewicht des festen $ZnSO_4 . 6 H_2O$ bei der Umwandlungstemperatur (1 Atm.) kennen. Nun haben aber unsere diesbezüglichen Versuche ergeben, dass es sehr schwer hält, ein Salz von der genauen Zusammensetzung $ZnSO_4 . 6 H_2O$ darzustellen. Wir erwärmten zu diesem Zwecke $ZnSO_4 . 7 H_2O$ während acht Tagen und Nächten in einem Glasrohr, das sich in einem auf 60° erwärmten Ölbade befand, liessen auf 42° abkühlen und wuschen die Kristalle mit Aceton. Diese und andere Versuche, das trockne Salz $ZnSO_4 . 6 H_2O$ zu erhalten, schlugen fehl: stets wurde ein inhomogenes, weniger Wasser enthaltendes Präparat gebildet.

Die genannte Schwierigkeit lässt sich aber umgehen, falls man die Kombination der beiden Ketten α und β als Ganzes betrachtet.

Bekanntlich[1]) lässt sich der Druckkoeffizient einer umkehrbaren galvanischen Kette in folgender Form schreiben:

$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T.e} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T.p}.$$

Hierin ist E die E. K. der betreffenden Kette bei der absoluten Temperatur T, p ist der äussere Druck, de die Elektrizitätsmenge, die durch das Element fliesst, während dv die Volumenänderung vorstellt, die bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur eintritt, falls die Elektrizitätsmenge de durch die Kette fliesst.

Integriert man zwischen den Druckwerten 0 und π so findet man:

$$-(E_\pi - E_0) = \int_0^\pi \left(\frac{dv}{de}\right)_{p.T} dp \cdot$$

Ist das Volumen des Systems zu Anfang des Stromdurchganges v_1, nachdem 96540 Coulombs durchgegangen sind, v_2, so ist:

$$-(E_\pi - E_0) = \int_0^\pi (v_2 - v_1)\, dp.$$

Integrieren wir partiell nach π, so finden wir:

$$-(E_\pi - E_0) = (v_2 - v_1)\pi + \int_0^\pi p dv_2 - \int_0^\pi p dv_1,$$

[1]) Siehe z. B. Ernst Cohen und L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909).

oder auch:

$$E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2)\pi + \int_0^\pi p dv_1 - \int_0^\pi p dv_2.$$

Der zweite und dritte Term des rechten Gliedes dieser Gleichung ist die Differenz zwischen den Volumenänderungen, die eintreten, falls wir unser System vor, bzw. nach dem Durchgange der Elektrizitätsmenge 96540 Coulombs unter dem Drucke π bringen würden.

Betrachten wir eine galvanische Kette, die ausschliesslich feste und flüssige Phasen enthält, so werden die Volumenänderungen $\int_0^\pi p dv_1$, bzw. $\int_0^\pi p dv_2$ bestimmt durch die Kompressibilitätskoeffizienten der reagierenden Stoffe. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten wird sehr gering gegen den Wert $\pi(v_1 - v_2)$ und darf somit in erster Instanz ausser Betracht gelassen werden.

Dann nimmt unsere letzte Gleichung folgende Form an:

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2).$$

Drücken wir $E_\pi - E_0$ in Volt aus, so wird:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 . 10^{-3}\pi(v_1 - v_2)10^{-3},$$

falls wir π in Atmosphären, $v_1 - v_2$ in ccm ausdrücken, da 1 Liter-Atmosphäre = 101·34 Volt-Coulomb.

Wir müssen nunmehr den Wert $v_1 - v_2$ für unser K. U. bei der Umwandlungstemperatur (1 Atm.) bestimmen. Dazu müssen wir den Reaktionsmechanismus der Kette kennen, da $v_1 - v_2$ die algebraische Summe ist der Volumenänderungen, die die in dem K. U. vorhandenen Systeme erfahren, wenn 96540 Coulombs durch die Kette fliessen.

Die verschiedenen Vorgänge, die sich in den Ketten α, bzw. β abspielen, sind nunmehr folgende:

In Kette α.

1. Dem 10 gewichtsprozentigen Zinkamalgam wird 1 g-Äquivalent Zink entzogen.
2. Diese Quantität Zink vereinigt sich mit der äquivalenten Menge SO_4-Ionen zu $ZnSO_4$.
3. Das gebildete $ZnSO_4$ verbindet sich mit der entsprechenden Menge Wasser, die es der gesättigten Lösung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ entzieht; das gebildete $ZnSO_4 . 7H_2O$ fällt zu Boden, da die Lösung in bezug auf $ZnSO_4 . 7H_2O$ gesättigt ist.
4. Es zersetzt sich 1 g-Äquivalent Hg_2SO_4.
5. Es bildet sich 1 g-Äquivalent Quecksilber.

Gleichzeitig spielen sich folgende Vorgänge ab:

In Kette β.

6. Dem 10 gewichtsprozentigen Zinkamalgam wird 1 g-Äquivalent Zink zugeführt.

7. Eine äquivalente Menge $ZnSO_4$ zerfällt in die Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$ und SO_4''.

8. Dieses g-Äquivalent $ZnSO_4$ wird der in bezug auf $ZnSO_4 . 6 H_2O$ gesättigten Lösung entzogen. Da die Lösung gesättigt bleibt, wird die entsprechende Menge $ZnSO_4 . 6 H_2O$ des festen Bodenkörpers in Lösung gehen.

9. Es bildet sich 1 g-Äquivalent Hg_2SO_4.

10. Es wird dem vorhandenen Quecksilber 1 g-Äquivalent Quecksilber entzogen.

Es lässt sich leicht einsehen, dass die Volumenänderungen, die die unter 1 und 6, 2 und 7, 4 und 9, 5 und 10 genannten Vorgänge begleiten, untereinander gleich sind und nur verschiedenes Vorzeichen haben.

Die gesamte Volumenänderung, die eintritt, wenn 96540 Coulomb das K. U. durchfliessen, ist somit gleich der algebraischen Summe der Volumenänderungen, die die Vorgänge 3 und 8 begleiten.

Dieselben lassen sich bei der Umwandlungstemperatur vorstellen mittels der Gleichungen:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{A-7} ZnSO_4 . 7 H_2O \text{ (Vorgang 3)},$$

und:

$$-ZnSO_4 + \frac{6}{6-A}(ZnSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{6-A} ZnSO_4 . 6 H_2O \text{ (Vorg. 8)}.$$

Summieren wir diese Gleichungen, so lässt sich der gesamte Vorgang darstellen durch:

$$\left.\begin{aligned} \frac{A}{A-7} ZnSO_4 . 7 H_2O &= \frac{A}{A-6} ZnSO_4 . 6 H_2O \\ &+ \frac{A}{(A-6)(A-7)}(ZnSO_4 . AH_2O) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierin ist A die Anzahl Moleküle Wasser, die bei der Umwandlungstemperatur in der gesättigten Lösung neben einer Molekel $ZnSO_4$ vorhanden sind.

Der Wert von A lässt sich nun bei jeder Temperatur, somit auch bei der Umwandlungstemperatur den Löslichkeitsbestimmungen entnehmen, die in guter Übereinstimmung von Callendar und Barnes sowie von Ernst Cohen ausgeführt wurden[1]). Diese Bestimmungen führen auf die Gleichungen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

$$L_1 = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}00496\,t^2 \text{ (zwischen 0 und 30·70°)},$$

$$L_2 = 59{\cdot}34 + 0{\cdot}0054\,t + 0{\cdot}00695\,t^2 \text{ (zwischen 39·92 und 50·20°)}.$$

L_1 bzw. L_2 bedeuten hierin Gramme $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser.

Man findet hierin für die Umwandlungstemperatur bei 1 Atm. $A = 13{\cdot}00$. Damit wird unsere Gleichung (1):

$$2{\cdot}166\,ZnSO_4.7\,H_2O = 1{\cdot}857\,ZnSO_4.6\,H_2O + 0{\cdot}3095\,(ZnSO_4.13\,H_2O). \quad (2)$$

Die Volumenänderung, die den in (2) dargestellten Vorgang begleitet, ist nunmehr $2(v_1 - v_2)$; es bezieht sich ja $(v_1 - v_2)$ auf diejenige Volumenänderung in unserem K. U., die eintritt, falls 96540 Coulombs dasselbe durchfliessen. Dann wird $^1/_2$ Mol $ZnSO_4$ gebildet, bzw. zersetzt, während Gleichung (1), bzw. (2) sich auf die Volumenänderung bezieht, die die Bildung, bzw. Zersetzung von 1 Mol $ZnSO_4$ begleitet.

Zur numerischen Bestimmung der Volumenänderung, die durch Gleichung (1), bzw. (2) dargestellt wird, kann man verschiedene Wege einschlagen. Man könnte z. B. das spez. Volumen (bzw. das spez. Gewicht) der Systeme:

$$\frac{A}{A-7}\,ZnSO_4.7\,H_2O; \quad \frac{A}{A-6}\,ZnSO_4.6\,H_2O,$$

und:
$$\frac{A}{(A-6)\,(A-7)}\,(ZnSO_4.A\,H_2O)$$

jedes für sich bei der Umwandlungstemperatur ermitteln und daraus $(v_1 - v_2)$ finden. Hierbei würde man indes auf die oben erwähnte Schwierigkeit stossen, dass sich das reine Salz $ZnSO_4.6\,H_2O$ nicht darstellen lässt.

Aus diesem Grund haben wir die Volumenänderung, die den in Gleichung (1) vorgestellten Vorgang bei der Umwandlungstemperatur begleitet, auf pyknometrischem Wege ermittelt.

Pyknometrische Bestimmung von $(v_1 - v_2)$.

Bringt man das feste Salz $ZnSO_4.7\,H_2O$ in ein Pyknometer und füllt dieses an mit einer Flüssigkeit, die weder dieses System, noch dasjenige, das sich oberhalb der Umwandlungstemperatur bildet, praktisch auflöst, so lässt $v_1 - v_2$ sich bequem bestimmen. Wir benutzten als Füllflüssigkeit Toluol, das der gemachten Anforderung entspricht.

Man bestimmt zunächst das Gewicht des Pyknometers + Salz + Toluol, wenn das Instrument bei der Umwandlungstemperatur (1 Atm. Druck) ganz angefüllt ist. Sodann bestimmt man es aufs neue (bei der-

selben Temperatur), nachdem das Salz sich völlig nach Gleichung (1) umgewandelt hat. Aus dem Gewicht des während der Umwandlung ausgeflossenen Toluols lässt sich dann $v_1 - v_2$ berechnen. Die Bestimmungen wurden folgenderweise ausgeführt: Ein reines Präparat von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ wurde aus Wasser umkristallisiert und auf einem Buchnerschen Trichter abgesaugt. Sodann wurde es mit wasserfreiem Äther geschüttelt. Die Untersuchungen von Ernst Cohen und Sinnige[1]) hatten ergeben, dass sich das anhängende Wasser in dieser Weise entfernen lässt, ohne dass Zersetzung des Salzes stattfindet.

Man bringt das Salz auf Tücher und lässt den Äther an der Luft verdampfen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes wurde es im Porzellantiegel auf dem Wasserbade bis zum konstanten Gewicht erwärmt. Es bleibt $ZnSO_4 . H_2O$ zurück[2]).

In dieser Weise wurde bei zwei Bestimmungen gefunden, dass unser Präparat die Zusammensetzung:

$ZnSO_4 . 6{\cdot}93\, H_2O$ hatte.

Mit demselben führten wir nunmehr zwei unabhängige Bestimmungen von $(v_1 - v_2)$ aus, und zwar mit zwei Pyknometern A und B. So wurde gefunden:

Gewicht Pyknometer A + Salz	35·3112 g
" " A	21·0366 "
Gewicht des Salzes	14·2746 g

Man füllte das Pyknometer mit Toluol an, dessen spez. Gewicht in zwei Bestimmungen auf:

$$S \frac{38{\cdot}1^0}{4{\cdot}0^0} = 0{\cdot}84828$$

ermittelt worden war, und setzte es in einen Thermostaten, der auf 38·1° gehalten wurde. Nachdem das Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde gefunden:

Gewicht Pyknometer A + Salz + Toluol 51·7650 g.

Nunmehr stellten wir das Instrument in einen Thermostaten, der auf ± 55° gehalten wurde, und liessen es während der Nacht darin stehen. Am nächsten Tage brachten wir das Ganze wieder in den Thermostaten, der auf 38·1° gehalten wurde, und bestimmten das Gewicht, nachdem das Pyknometer wieder angefüllt war. Das Gewicht war jetzt

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 513 (1909); speziell S. 533.

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

51·7000 g. Wiederum brachten wir das Pyknometer auf 55°, überliessen es während der Nacht sich selbst und setzten es am nächsten Morgen in den Thermostaten von 38·1°. Nach dem Anfüllen war das Gewicht 51·7000 g.

Dieser Versuch ergibt, dass bei der Umwandlung von 14·2746 g $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in die entsprechende Menge Hexahydrat und gesättigte Lösung bei 38·1° eine Volumenänderung stattfindet von:

$$\frac{51{\cdot}7650 - 51{\cdot}7000}{0{\cdot}84828} = 0{\cdot}07662 \text{ ccm.}$$

Somit bei der Umwandlung von:

$$\frac{2{\cdot}166}{2} \text{ Mol } ZnSO_4 . 7 H_2O$$

eine Volumenänderung von:

$$\frac{2{\cdot}166}{2} \cdot \frac{287{\cdot}55}{14{\cdot}2746} \cdot 0{\cdot}07662 = 1{\cdot}672 \text{ ccm.}$$

In dem zweiten Versuch (Pyknometer B) fanden wir, dass 16·1370 g $ZnSO_4 . 7 H_2O$ eine Volumenzunahme von 0·08676 ccm erfahren, somit:

$$\frac{2{\cdot}166}{2} \cdot \text{Mol } ZnSO_4 . 7 H_2O$$

$$\frac{2{\cdot}166}{2} \cdot \frac{287{\cdot}55}{16{\cdot}1370} \cdot 0{\cdot}08676 = 1{\cdot}674 \text{ ccm.}$$

Wir finden also im Mittel:

$$v_1 - v_2 = \mathbf{1{\cdot}673} \text{ ccm.}$$

Prüfung der Gleichung $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2) . 1{\cdot}05 . 10^{-6}$.

Berechnen wir nunmehr die Zunahme der E. K. unseres K. U. z. B. für 500 Atm. Drucksteigerung[1]), so finden wir:

$$E_\pi - E_0 = 500 . 1{\cdot}673 . 1{\cdot}05 . 10^{-6} \text{ Volt}$$

oder:

$$E_{500} - E_0 = \mathbf{0{\cdot}00088} \text{ Volt.}$$

Die experimentell gefundenen Werte der E. K. unseres K. U. bei verschiedenen Drucken sind in Tabelle 1 zusammengestellt[2]).

Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell gefundenen Werte ist ziemlich befriedigend, speziell auch, wenn man überlegt, dass eine sehr grosse Anzahl experimenteller Daten zur Berechnung heranzuziehen war, und die Kompressibilität der Systeme, die sich umwandeln, ganz ausser Betracht gelassen wurde.

[1]) Streng genommen 499 Atm.

[2]) Vgl. Piezochemische Studien V, Tabelle 61. Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 27 (1910).

Tabelle 1.

E. K. in Millivolt.

Temperatur	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
25·0°	6·03	7·04	7·92	8·74
30·0	4·16	5·15	5·92	6·58
35·0	1·63	2·72	3·60	4·43
38·0	0·04	1·14	2·12	2·83
39·5	—	0·25	1·18	1·98
42·0	—	—	— 0·12	0·52
42·5	—	—	—	0·22

Also: bei 1 Atm. Druck $E_{38\cdot1} = 0$,

„ 500 „ „ $E_{38\cdot1} = 1\cdot08$ Millivolt

$$E_{500} - E_0 = \mathbf{0\cdot00108}\ \text{Volt}.$$

Prüfung der Gleichung $\dfrac{dT}{dp} = \dfrac{10333\,T(\sigma - \tau)}{427\cdot2\,r}$.

Die Bedeutung dieser bekannten Gleichung wurde in unserer Abhandlung: „Piezochemische Studien V"[1]), nochmals erörtert. Dieselbe wurde bisher nur geprüft in Fällen, wo es sich um sehr einfache Umwandlungen handelte. Es wird sich ergeben, dass auch hier, wo ein komplizierterer Fall, nämlich die Umwandlung:

$$\frac{A}{A-7}\,ZnSO_4 . 7\,H_2O = \frac{A}{A-6}\,ZnSO_4 . 6\,H_2O$$
$$+ \frac{A}{(A-6)(A-7)}\,(ZnSO_4 . A\,H_2O)$$

vorliegt, Berechnung und Versuch in guter Übereinstimmung sind. Wir fanden früher experimentell[2]):

Tabelle 2.

Druck in Atm.	Umwandlungstemperatur
1	38·10
500	39·90
1000	41·35
1500	42·80

also: $\dfrac{dT}{dp} = \dfrac{1\cdot8}{499} = \mathbf{0\cdot0036}^0$.

Wir benutzen hier die sicherern Werte, die das K. U. dritter Art uns lieferte, da hier die Komplikationen ausgeschlossen sind, zu denen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 28 (1910).

[2]) Vgl. Piezochemische Studien V, Tabelle 62. Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 28 (1910).

das 10 gewichtsprozentige Zinkamalgam infolge seines Umwandlungspunktes bei 43° (1 Atm.) Anlass geben kann[1]).

Ehe wir die experimentell bestimmten Werte in das zweite Glied der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung einsetzen, bemerken wir zunächst, dass der von uns bestimmte Wert $(v_1 - v_2)$ in ccm sich bezieht auf die Volumenänderung, die die Umwandlung von $\frac{1}{2} \cdot \frac{A}{A-7}$ Mol $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bei 38·1° begleitet; $(\sigma - \tau)$, ausgedrückt in Kubikmetern, bezieht sich auf die Volumenänderung, die eintritt, falls sich 1 Kilo $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ umwandelt.

Auch r bezieht sich auf diese Gewichtsmenge.

Somit ist bei der Umwandlungstemperatur (1 Atm.):

$$\sigma - \tau = \frac{(v_1 - v_2)}{1{\cdot}083} \, \frac{1000}{287{\cdot}55} \, \frac{1}{(1000)^2} M^3,$$

also:
$$\sigma - \tau = \frac{1{\cdot}673}{1{\cdot}083} \cdot \frac{1}{287{\cdot}55 \,.\, 1000} = \frac{1{\cdot}5445}{287{\cdot}55 \,.\, 1000} M^3.$$

Der Wert von r lässt sich in der von Ernst Cohen früher[2]) beschriebenen Weise aus den Thomsenschen Zahlen interpolieren. Hierbei ist indes zu beachten, dass die betreffenden Wärmetönungen von Thomsen bei etwa 18° bestimmt wurden.

Man findet dann, dass die Umwandlung von 1 Mol $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ (287·55 g) bei 38·1° begleitet wird von einer Wärmetönung von 3605 g-Kalorien, somit pro Kilo $ZnSO_4 . 7\,H_2O$:

$$r = \frac{1000}{287{\cdot}55} \cdot 3{\cdot}605 \text{ kg-Kalorien}^{3)}.$$

Setzen wir nunmehr die Werte von $(\sigma - \tau)$, r und T in unsere Gleichung ein, so finden wir:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333 \,.\, 311{\cdot}1 \cdot \frac{1{\cdot}5445}{287{\cdot}55 \,.\, 1000}}{427{\cdot}2 \cdot \frac{1000}{287{\cdot}55} \, 3{\cdot}605}$$

oder:
$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333 \,.\, 311{\cdot}1 \,.\, 0{\cdot}0000015445}{427{\cdot}2 \,.\, 3{\cdot}605} = \mathbf{0{\cdot}0032}.$$

während experimentell **0·0036°** gefunden wurde.

---

[1]) Vgl. Piezochemische Studien V, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 28 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

[3]) Die Berechnung ist folgende:

$$\frac{-1{\cdot}083 \,.\, 4260 + 0{\cdot}927 \,.\, 843 - 0{\cdot}154 \,.\, 474}{1{\cdot}083} = -3{\cdot}605 \text{ kg-Kalorien.}$$

Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1909). Speziell S. 183.

Zum Schlusse wollen wir noch eine

Neue thermodynamische Beziehung

ableiten[1]), die uns in den Stand setzt, mittels elektrischer Messungen den Wert von $\frac{dT}{dp}$ zu bestimmen, wenn $(\sigma - \tau)$ bekannt ist.

Der Vorteil eines derartigen Verfahrens liegt experimentell darin, dass sich eine kalorimetrische Bestimmung, zu der grössere Substanzmengen erfordert werden, umgehen lässt. Wenden wir auf jede der Ketten (α, bzw. β, vgl. S. 219), aus denen sich unser K. U. zusammensetzt, die bekannte Gibbs-v. Helmholtzsche Gleichung an, so können wir schreiben:

$$E_e = E_c + T\frac{dE}{dT} \text{ für Kette } \alpha,$$

$$E_e' = E_c' + T\frac{dE'}{dT} \text{ für Kette } \beta.$$

Hierin sind E, bzw. E' die E. K. dieser Ketten bei der Temperatur T; E_c, bzw. E_c' ist die chemische Energie der Vorgänge, die sich bei dieser Temperatur in den Teilketten abspielen.

Bei der Umwandlungstemperatur (T_0) ist:

$$E_c = E_c',$$

somit:

$$T_0\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right) = E_c' - E_c = q. \quad \text{(I)}$$

q ist also nichts anderes als die Umwandlungswärme (hier des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$), und bezieht sich auf diejenige Menge $ZnSO_4 . 7\,H_2O$, die sich beim Durchgange von 96540 Coulombs umwandelt, d. i. also (bei der Umwandlungstemperatur) auf 1·083 Mole $ZnSO_4 . 7\,H_2O$.

Da r in der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung sich auf 1 kg Stoff bezieht, so ist:

$$r = \frac{1000}{1{\cdot}083 \,.\, 287{\cdot}55}\, q,$$

oder:

$$r = \frac{1000}{1{\cdot}083 \,.\, 287{\cdot}55}\, T_0\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right).$$

Zählen wir $\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right)$ nach Volt, so ist r in kg-Kalorien:

$$\frac{1000}{1{\cdot}083 \,.\, 287{\cdot}55}\, T_0\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right) 23{\cdot}046.$$

---

[1]) Vgl. auch Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 623 (1899).

Wir finden nunmehr:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333\, T_0 (\sigma - \tau)}{427{\cdot}2 \, \frac{1000}{1{\cdot}083\,.\,287{\cdot}55}\, T_0 \left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right) 23{\cdot}046.}$$

Setzen wir den Wert von $\sigma - \tau$ ein (vgl. S. 227), so finden wir:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333 \cdot \frac{1{\cdot}5445}{287{\cdot}55\,.\,1000}}{427{\cdot}2 \, \frac{1000}{1{\cdot}083\,.\,287{\cdot}55} \left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right) 23{\cdot}046},$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333\,.\,0{\cdot}00000\,15445}{\frac{427{\cdot}2}{1{\cdot}083} \left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right) 23{\cdot}046.}.$$

Der Wert $\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}$.

Da dieser Wert in dem vorliegenden Falle zu gewissen Schwierigkeiten führt, soll er ausführlicher erörtert werden.

W. Jaeger[1]) hat sowohl für die Clarkschen Elemente mit stabilem, wie für solche mit metastabilem Bodenkörper Temperaturformeln aufgestellt.

Für das Element mit stabilem Bodenkörper gibt er die Formel:

$$E_t = 1{\cdot}400_5 - 0{\cdot}00152\,(t - 39) - 0{\cdot}000007\,(t - 39)^2. \qquad \text{(A)}$$

Für das metastabile Element:

$$E_t' = 1{\cdot}400_5 - 0{\cdot}00102\,(t - 39) - 0{\cdot}000004\,(t - 39)^2. \qquad \text{(B)}$$

Barnes[2]), der gleichfalls Temperaturformeln aus seinen Messungen abgeleitet hat, bemerkt zu Jaegers Formel A:

„Instead of deducing the temperature expression for a mean temperature of 39° from his observations, an extrapolated expression from Kahles formula between 0° and 30° is given.

... It was pointed out before that such an expression would not represent the results accurately. Not only does it make the average change per degree about the mean temperature of 39° too small, but it also assumes the rate of change to be the same at the higher points."

Barnes leitet aus seinen Beobachtungen folgende Gleichungen ab:

Für die stabilen Ketten:

$$E_t - E_{39} = -0{\cdot}001635\,(t - 39) - 0{\cdot}0000140\,(t - 39)^2, \qquad \text{(C)}^{3});$$

[1]) Wied. Ann. **63**, 354 (1897).

[2]) Journ. physic. Chem. **4**, 1 (1900).

[3]) Bei Jaeger, die Normalelemente, Halle 1902, S. 65 steht 0·001653 $(t - 39)$.

für die metastabilen:

$$E_t' - E_{39} = -0{\cdot}001000\,(t-39) - 0{\cdot}000007\,(t-39)^2. \qquad \text{(D)}$$

Berechnet man nunmehr nach **Jaeger** mittels der Gleichungen A und B:

$$\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right)_{38\cdot1^0},$$ so findet man $-0{\cdot}0004946$ Volt,

während man nach **Barnes** (Gleichungen C und D) $-0{\cdot}00065$ Volt findet. Betrachten wir schliesslich unsere eigenen Messungsergebnisse, die zu den Formeln [1]):

$$E_t = 1{\cdot}43701 - 0{\cdot}000221\,t - 0{\cdot}0000188\,t^2, \qquad \text{(E)}$$

und:

$$E_t' = 1{\cdot}42811 - 0{\cdot}000407\,t - 0{\cdot}0000078\,t^2 \qquad \text{(F)}$$

führen, so berechnet sich daraus:

$$\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right)_{38\cdot1^0} = -0{\cdot}00065 \text{ Volt},$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem von **Barnes** erhaltenen Werte.

Es sollte demnach, auch im Zusammenhang mit den angeführten Bemerkungen von **Barnes**, dem Wert $-0{\cdot}00065$ Volt ein grösseres Vertrauen geschenkt werden, als dem von **Jaeger** mitgeteilten $-0{\cdot}0004946$ Volt.

Rechnet man mit dem von **Barnes** und von uns selbst erhaltenen Werte von $\left(\frac{dE}{dT} - \frac{dE'}{dT}\right)_{38\cdot1^0}$, so findet man:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333\,.\,0{\cdot}0000015445}{\frac{427{\cdot}2}{1{\cdot}083}\,.\,0{\cdot}00065\,.\,23{\cdot}046},$$

oder:

$$\frac{dT}{dp} = \mathbf{0{\cdot}0027^0}.$$

Der nach **Jaeger** berechnete Wert $-0{\cdot}0004946$ Volt ergibt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{10333\,.\,0{\cdot}0000015445}{\frac{427{\cdot}2}{1{\cdot}083}\,.\,0{\cdot}0004946\,.\,23{\cdot}046},$$

oder:

$$\frac{dT}{dp} = \mathbf{0{\cdot}0035^0},$$

während experimentell **0·0036°** gefunden wurde.

---

[1]) Vgl. Piezochemische Studien V, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 28 (1910).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Thermodynamik gegeben des früher („Piezochemische Studien V") experimentell untersuchten Kompressionsumwandlungselements dritter Art.

2. Der experimentell ermittelte Druckkoeffizient der E. K. wurde mit dem durch Berechnung gefundenen verglichen.

3. Die Clapeyron-Clausiussche Gleichung für den Einfluss des Druckes auf den Umwandlungspunkt reversibler Umwandlungen wurde in einem komplizierten Falle experimentell geprüft und in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen gefunden.

4. Es wurde eine thermodynamische Beziehung abgeleitet, die uns in den Stand setzt, den Einfluss des Druckes auf den Umwandlungspunkt mittels elektrischer Messungen zu bestimmen, wenn die Volumenänderung, die die betreffende Umwandlung begleitet, bekannt ist.

5. Diese Beziehung wurde experimentell kontrolliert.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
Juni 1910.

Über die stereochemische Spezifizität der Katalysatoren.

(Antwort auf die Entgegnung[1]) des Herrn L. Rosenthaler.)

Von

Kasimir Fajans.

(Eingegangen am 20. 9. 10.)

In einem Kapitel[2]) meiner unter obigem Titel erschienenen Arbeit habe ich dargelegt, dass durch optisch aktive Katalysatoren Gleichgewichte, an welchen unter symmetrischen Bedingungen gleiche Mengen optischer Antipoden beteiligt sind, so verschoben werden, dass ein Vorherrschen eines der Antipoden resultiert. Ich schloss dem die Ansicht an, dass der von Herrn L. Rosenthaler[3]) entdeckte schöne Fall der asymmetrischen Bildung von *d*-Benzaldehydcyanhydrin aus Benzaldehyd und Blausäure mit Emulsin in diese Klasse von Erscheinungen gehöre. Dadurch wollte ich vor allem zum Ausdruck bringen, dass die mit Emulsin erzielte Verschiebung des Gleichgewichtes lediglich das Resultat einer ungleichen Beeinflussung der Bildungs-, bzw. Zerfallsgeschwindigkeit der beiden antipodischen Benzaldehydcyanhydrine zu betrachten ist, und dass man deshalb: 1. Bei der Bearbeitung der Theorie dieses Falles der Tatsache, dass ein Gleichgewicht das Resultat zweier inverser Reaktionen mit endlichen Geschwindigkeiten ist, volle Aufmerksamkeit schenken muss; 2. dass beide Antipoden in der Betrachtung zu berücksichtigen sind. Dies ist auch jetzt nach den neuen[4]) Publikationen des Herrn Rosenthaler unverändert meine Ansicht.

Ich habe in meiner Arbeit auch versucht, wenigstens qualitativ zu entscheiden, welchen Veränderungen der Geschwindigkeitsverhältnisse durch Emulsin es zuzuschreiben ist, dass ein Vorherrschen des *d*-Benzaldehydcyanhydrins resultiert, wobei ich mich natürlich nur auf das von Herrn Rosenthaler herrührende experimentelle Material stützen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 760 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 84 (1910).
[3]) Biochem. Zeitschr. **14**, 238 (1908); **17**, 257 (1909).
[4]) Biochem. Zeitschr. **26**, 7 (1910).

konnte. Ich kam zum Schlusse, dass das *l*-Nitril vom Emulsin schneller in seine Komponenten zerlegt werden muss, als das *d*-Nitril. Aus der neuesten Mitteilung[1]) von Herrn Rosenthaler scheint aber hervorzugehen, dass das Gegenteil richtig ist. Nun war die Hauptgrundlage meiner Erörterungen die von Herrn Rosenthaler vertretene Ansicht[2]), dass die beschleunigende Wirkung des Emulsins auf die Nitrilbildung nichtaktivierenden *Ca*-, *Mg*- und *K*-Salzen zukommt, die also die Bildung beider Antipoden gleichschnell beschleunigen müssen. Wenn aber das *d*-Nitril vom Emulsin schneller zersetzt wird als das *l*-Nitril, und im Gleichgewichte dennoch das erstere über das letzte stark überwiegt, so kann das nur darin seinen Grund haben, dass ausser jenen Salzen noch ein asymmetrisches Agens auch die Nitrilbildung katalysiert, und zwar die Bildung des *d*-Antipoden bei weitem stärker als die des *l*-Antipoden. Dieses Agens wird wohl mit dem Ferment, welchem Herr Rosenthaler das Herbeiführen der asymmetrischen Synthese zuschreibt, identisch sein.

Es ist mir völlig unverständlich, weshalb Herr Rosenthaler die Wirkung des letztern nicht offen als eine katalytische bezeichnet. Dies war auch der Grund, der mich veranlasste, zu behaupten[3]), dass Herr Rosenthaler sich nicht geäussert hätte, was über die Wirkung des „dirigierenden“ Fermentes zu denken ist. Denn einerseits hat Herr Rosenthaler für die Erklärung seines Falles ein Bild entwickelt, welches vollkommen einer Katalyse mit Zwischenverbindung entspricht[4]), anderseits unterscheidet er aber dennoch im Emulsin die katalytische Wirkung von der, welche er eben als „dirigierende“[5]) bezeichnet, und welche er der andern nicht unter-, sondern an die Seite stellt. Für jene blieb dann wirklich keine Deutung übrig, was ich auch zum Ausdruck brachte.

Anstatt aber zur weitern Polemik Anlass zu geben, möchte ich die Überzeugung aussprechen, dass es mehr als wünschenswert wäre, diesem interessanten Fall eines asymmetrischen Gleichgewichtes, an welchem Fermente beteiligt sind, nicht nur wie bis jetzt eine mehr qualitative, sondern eine quantitative, mit voller Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichtslehre und Kinetik ausgeführte Untersuchung zu widmen. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass von einer solchen wichtige Aufschlüsse sowohl für die Frage der synthetischen Wirkung

[1]) Biochem. Zeitschr. **26**, 7 (1910).
[2]) Biochem. Zeitschr. **19**, 186 (1909).
[3]) Loc. cit., S. 88.
[4]) Biochem. Zeitschr. **14**, 251 (1908) und Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 761 (1910).
[5]) Biochem. Zeitschr. **14**, 253 (1908).

der Fermente, wie auch für die der stereochemischen Spezifizität derselben zu erwarten sind. Und dies um so mehr, als in den letzten Mitteilungen[1]) von **Rosenthaler** die schon öfters erörterte wichtige Frage, ob die spaltende und synthetische Wirkung von Fermentpräparaten nicht zweien getrennten Agenzien zuzuschreiben sind, zum ersten Male auf sichern experimentellen Boden gestellt zu werden scheint.

Für fernstehende Leser sei, um Missverständnissen vorzubeugen, betont, dass sich die Entgegnung des Herrn **Rosenthaler** im wesentlichen nur gegen die beiden Druckseiten 87 und 88 über Emulsin richtet, der ganze andere Inhalt meiner Arbeit jedoch, sowohl der experimentelle wie der theoretische, bleibt davon vollkommen unberührt.

[1]) Biochem. Zeitschr. **26**, 1 und 7 (1910).

Bad Reichenhall, September 1909.

Die Löslichkeit des „unlöslichen" Schwefels.

Von

Albert Wigand.

(Eingegangen am 26. 8. 10.)

In der ältern Literatur über den amorphen Schwefel ist wiederholt die Meinung geäussert worden, dass die sogenannte „unlösliche" Modifikation (S_μ) nicht vollständig unlöslich sei. Erfahrungsgemäss erleidet nämlich ein Präparat von reinem S_μ beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff stets einen kleinen Verlust. Demgegenüber vertrat ich die Auffassung[1]), dass die Form S_μ selbst praktisch unlöslich sei, und führte die scheinbare Löslichkeit auf eine partielle Umwandlung in löslichen Schwefel während der Extraktion zurück.

Gegen diese Erklärung scheint nun die Tatsache zu sprechen, dass man beim Eindampfen von Schwefellösungen, sowohl wenn sie aus reinem löslichem Schwefel (S_λ) hergestellt sind[2]), als auch wenn sie von der Behandlung unlöslichen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff herrühren[3]), im Rückstand mitunter kleine Mengen unlöslichen Schwefels gefunden hat. Dass hierbei von einer quantitativen Zurückgewinnung des eventuell in Lösung gegangenen S_μ nicht die Rede ist, habe ich schon früher betont[1]).

Berthelot spricht direkt von einem partiellen Unlöslichwerden beim Eindampfen gewöhnlicher Schwefel-Schwefelkohlenstofflösungen: „la solution sulfocarbonique évaporée laisse un peu de soufre devenue insoluble", so dass man hierbei offenbar im Prozesse des Abdampfens die Ursache einer Neubildung von S_μ zu suchen hat.

Diesen Vorgang habe ich mir nicht etwa, wie Kruyt[4]) neuerdings missverstanden hat und falsch zitiert, so vorgestellt, als könnte sich „während des Extrahierens, also bei einer Temperatur $< 46^\circ$," S_μ neu bilden. Vielmehr wird eine solche Umwandlung nur in den letzten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 274 Anm. 1 (1908); Ann. d. Phys. [4] 29, 2 (1909).

[2]) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 49, 478 (1857).

[3]) F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie 18, 370 (1898).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 338 (1909).

Stadien des Eindampfens stattfinden, wenn die Lösung bis zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels erhitzt wird. Der Siedepunkt der Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung steigt in dem Masse, als sie konzentrierter wird; und es lässt sich ohne Ausscheidung von Schwefelkristallen ein kontinuierlicher Übergang von der mehr und mehr eingeengten Lösung zum flüssigen Schwefel realisieren, so dass schliesslich die Bedingungen zur Neubildung von S_μ vorliegen. Wird ausserdem, wie es doch mitunter geschieht, der Rückstand am Boden des Gefässes noch kurze Zeit über der Flamme getrocknet, so nimmt er leicht eine Temperatur von 120° und mehr an und wandelt sich zum Teil in unlöslichen Schwefel um. Auf diese Weise ausgeführte Versuche ergaben, dass der bis zur Trockenheit eingedampfte Rückstand stets S_μ enthielt, während die zahlreichen Versuche mit nicht vollständigem Eindampfen über der Flamme und darauf folgendem Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur niemals S_μ im Rückstand zeigten.

Wesentlich anders liegt die Sache in dem von Küster beschriebenen Falle. Küster erhielt bei Zimmertemperatur durch Verdunstung des Filtrates von der Behandlung unlöslichen Schwefels mit siedendem Schwefelkohlenstoff einen geringen kristallinischen Rückstand, der sich aber nur „zum grössern Teil" in Schwefelkohlenstoff wieder löste. Wir kommen auf diesen Versuch, der sich mit dem gleichen Resultate unschwer wiederholen liess, weiter unten zurück.

Smith und Holmes[1]) zweifeln bereits daran, dass sich der S_μ ohne Veränderung auflöst; sie haben zur Korrektion ihrer Analysen von Schwefelgemischen, wie vor ihnen schon Küster[2]), die in Lösung gehenden Mengen von S_μ in siedendem Schwefelkohlenstoff quantitativ bestimmt und dabei als Merkwürdigkeit gefunden, dass die scheinbare Löslichkeit von S_μ wesentlich zunimmt mit der Menge des beigemischten löslichen Schwefels.

Da durch die kritischen Bemerkungen von Kruyt die Frage der Löslichkeit des „unlöslichen" Schwefels wieder aufgeworfen wurde, und ihre Klärung als Ergänzung zu den in den letzten Jahren ausgeführten Experimentalarbeiten zum Studium des Schwefels einige Bedeutung hat, erschien mir eine direkte Entscheidung durch quantitative Versuche wünschenswert. Die im folgenden mitgeteilten Experimente behandeln den Vorgang der partiellen Lösung des S_μ, sowie die Beschaffenheit des Verdunstungsproduktes, das man aus dem mit S_μ in Berührung gewesenen Lösungsmittel erhält, unter vielseitiger Variierung der Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 473—475, 478 Anm. 1 (1903).
[2]) Loc. cit. S. 366.

suchsbedingungen. Es liess sich dadurch feststellen, dass für die üblichen Versuchsbedingungen bei der Analyse von Schwefelgemischen eine Löslichkeit des S_μ im gewöhnlichen Sinne praktisch nicht existiert; beim Prozesse der tatsächlich stattfindenden partiellen Lösung des S_μ sind zwei Vorgänge zu unterscheiden: Die in Lösung gehende kleine Menge ist zum grössten Teile nichts anderes als löslicher Schwefel, der durch Umwandlung in Berührung mit dem Lösungsmittel entsteht. Ausserdem wird ein verschwindend kleiner Teil des S_μ vom Lösungsmittel (wahrscheinlich in kolloidaler Form) unverändert mitgenommen.

Der Lösungsvorgang.

Die Darstellung der amorphen „unlöslichen“ Modifikation geschah durch Destillation siedenden Schwefels. Vom Hals der Retorte fiel flüssiger Schwefel in brennenden Tröpfchen oder als dünner Faden in frische, stickstoffreiche flüssige Luft oder in ein Gemisch von Kohlensäureschnee und Alkohol. Der so abgeschreckte („plastische“) Schwefel hat die Gestalt von kleinen Kugeln und dünnen Fäden, ist klar durchsichtig, bei der tiefen Temperatur glashart und blassgelb; bei Zimmertemperatur wird er alsbald weich und dunkler gelb. Durch mehrfaches Extrahieren geht der lösliche Bestandteil S_λ weg, und die „unlösliche“ Modifikation (S_μ) bleibt zurück.

Die Extraktionsmethode zur speziellern Untersuchung des S_μ ist nach Entfernung des löslichen Schwefels so zu wählen, dass die Umwandlung während der Extraktion auf ein Minimum gebracht wird, und eine eventuell existierende wirkliche Löslichkeit des S_μ daneben noch bemerkt werden kann. Zu dem Zwecke wurde von der Behandlung mit siedendem Lösungsmittel abgesehen und nur bei 0° und Zimmertemperatur gearbeitet. Der abgewogene Schwefel war in einem Becherglase eine bestimmte Zeitlang zusammen mit einem bekannten Quantum des Lösungsmittels und wurde häufig umgerührt. Das Lösungsmittel liess sich bei Anwendung der kompaktern Schwefelkügelchen ohne Verlust abgiessen; wenn Schwefelteilchen suspendiert waren, wurde durch ein gewogenes Filter filtriert. Nachdem der zurückbleibende Schwefel mit reinem Lösungsmittel nachgespült war, konnte er in dem liegend aufbewahrten Becherglase und in dem Filter an der Luft bei Zimmertemperatur in einigen Stunden zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Variiert wurde bei den Versuchen: die Natur, Menge und Temperatur des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff), sowie die Dauer des Zusammenbringens mit dem

Lösungsmittel und der trocknen Aufbewahrung, schliesslich auch die Grösse der Berührungsfläche zwischen Schwefel und Lösungsmittel.

Die folgenden Tabellen enthalten die **Resultate** dreier Versuchsreihen. Die beiden ersten Reihen mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel (Tab. I) sind nebeneinander unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden und lassen die Verhältnisse am besten überblicken. Ausgehend vom plastischen Schwefel, erhält man anfangs von einer Extraktion zur andern abnehmende und später cet. par. ziemlich konstante Differenzen; nur diese letztern Versuche sind zur Erklärung der Erscheinung brauchbar.

Tabelle I.

Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff. Schwefelkugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser.

Versuchs-Nr.	Reihe 1 Menge des Schwefels g	Reihe 1 Gewichtsabnahme g	Reihe 1 Gewichtsabnahme % der Anfangsmenge	Reihe 2 Menge des Schwefels g	Reihe 2 Gewichtsabnahme g	Reihe 2 Gewichtsabnahme % der Anfangsmenge	Dauer der trockenen Aufbewahrung bei 18° Stunden	Dauer des Zusammenbringens mit d. Lösungsmittel (Stunden)	Temperatur des Lösungsmittels Grad	Menge des Lösungsmittels ccm
1	5·6941	3·4558	60·7	5·5151	3·3578	60·9	—	—	—	—
2	2·2383	0·0604	2·70	2·1573	0·0567	2·63	—	4	0	225
3	2·1779	0·0384	1·76	2·1006	0·0379	1·80	38	6	0	75
4	2·1395	0·0278	1·30	2·0627	0·0278	1·35	34·5	18·5	0	300
5	2·1117	0·0151	0·72	2·0349	0·0166	0·82	26	5	0	225
6	2·0966	0·0160	0·76	2·0183	0·0168	0·83	19·5	21	0	150
7	2·0806	0·0156	0·75	2·0015	0·0157	0·78	27	24·5	0	150
8	2·0650	0·0087	0·42	1·9858	0·0090	0·45	22·3	7	0	150
9	2·0563	0·0170	0·83	1·9768	0·0178	0·90	18	21	0	150
10	2·0393	0·0634	3·11	1·9590	0·0638	3·26	145	48	18	150
11	1·9759	0·0249	1·26	1·8952	0·0253	1·33	24	24	18	450
12	1·9510	0·0182	0·93	1·8699	0·0184	0·98	22	26	13	150
13	1·9328	0·0244	1·26	1·8515	0·0248	1·34	23	24	18	150
14	1·9084	0·0274	1·44	1·8267	0·0269	1·47	24	24	20	150
	1·8810			1·7998						

Aus den Versuchen in den beiden Tabellen unterhalb des Striches (d. h. nach Ausscheidung derjenigen Extraktionen, bei denen der lösliche Schwefel noch nicht ganz entfernt war) geht folgendes hervor:

Die jedesmal bei einer Extraktion verschwindende Menge von S_μ ist

a. abhängig von der Dauer des Zusammenbringens mit dem Lösungsmittel, und zwar nahezu proportional der Zeit (Reihe 1 und 2, Versuche 8 im Vergleich mit 6, 7 und 9, Versuche 10 im Vergleich mit 11 und 13; Reihe 3, Versuch 12 im Vergleich mit 10, 11, 13 und 14);

b. abhängig von der Temperatur des Lösungsmittels, und zwar nimmt die verschwindende Menge S_μ zu mit steigender Temperatur (Reihe 1 und 2, Versuche 6 bis 9 im Vergleich mit 10 bis 14, Versuche 12 und 14 im Vergleich mit 11 und 13);

Tabelle II.

Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff. Schwefelfäden von 0·5 mm Dicke.

Versuchs-Nr.	Reihe 3			Dauer		Menge des Lösungsmittels
	Menge des Schwefels	Gewichtsabnahme		der trockenen Aufbewahrung bei 18°	des Zusammenbringens mit d. Lösungsmittel bei 18°	
	g	g	% der Anfangsmenge	Stunden	Stunden	ccm
1	1·7681	0·4638	26·2	—	—	—
2	1·3043	0·4663	35·8	—	—	—
3	0·8380	0·1972	23·5	19	23	225
4	0·6408	0·0653	10·2	25	24	225
5	0·5755	0·0033	0·57	31	18	150
6	0·5722	0·0089	1·56	24	24	150
7	0·5633	0·0038	0·67	23	24	150
8	0·5595	0·0020	0·36	24	23	150
9	0·5575	0·0040	0·72	25	24	150
10	0·5535	0·0017	0·31	168	24	150
11	0·5518	0·0024	0·43	24	24	150
12	0·5494	0·0057	1·04	48	78	150
13	0·5437	0·0013	0·24	24	24	450
14	0·5424	0·0015	0·28	144	39	150
	0·5409					

c. abhängig von der Natur des Lösungsmittels (Reihe 1 und 2 im Vergleich mit Reihe 3);

d. nahezu unabhängig von der Dauer der trockenen Aufbewahrung, wenigstens bei Versuchen, die sich nur über einige Tage erstrecken (Reihe 1 und 2, Versuche 10; Reihe 3, Versuche 10 und 14 im Vergleich mit den andern);

e. unabhängig von der Menge des Lösungsmittels (Reihe 1 und 2, Versuche 11 im Vergleich mit 13 und 14; Reihe 3, Versuch 13 im Vergleich mit 14).

Die Resultate a bis d können nicht entscheiden, ob die Umwandlung während der Extraktion die Ursache der Erscheinung ist, oder ob eine wirkliche Auflösung von unverändertem S_μ stattfindet, insofern nämlich die Lösungsgeschwindigkeit sehr klein sein und daher bei dem Vorgange eine Rolle spielen könnte; für beide Deutungen wäre der gefundene Einfluss der Zeit und der Temperatur bei der Extraktion verständlich. Das Ergebnis e spricht jedoch deutlich dagegen, dass wir es mit einem gewöhnlichen Lösungsvorgange zu tun haben; der Einfluss der Menge des Lösungsmittels müsste sich sonst bemerkbar machen.

Man hat sich also die Sache so vorzustellen: Während der trockenen Aufbewahrung findet nur eine sehr langsame Umwandlung des S_μ in die lösliche Form statt. In Berührung mit einem Lösungsmittel wird diese Umwandlung jedoch erheblich beschleunigt, und zwar wirkt

Schwefelkohlenstoff[1]) (auch bei kleinerer Berührungsfläche) stärker als Tetrachlorkohlenstoff; der wesentliche Einfluss verschiedener Substanzen als Katalysatoren bei dieser Reaktion ist seit den Versuchen von A. Smith und seinen Mitarbeitern bekannt. Auch die Anwesenheit von beigemischtem, löslichem Schwefel (S_λ) vermehrt nach Smith und Holmes[2]) die Umwandlungsgeschwindigkeit, und zwar in wachsendem Masse mit zunehmender Menge des S_λ, offenbar wegen der alsdann feinern Verteilung und grössern Oberfläche des S_μ. Ebenso wirkt Temperatursteigerung beschleunigend auf die Umwandlung. Die Menge der nicht direkt mit dem Schwefel in Berührung befindlichen Flüssigkeit ist belanglos.

Einen Anhaltspunkt dafür, dass neben der Umwandlung von S_μ in S_λ noch eine merkliche Lösung im gewöhnlichen Sinne stattfindet, geben die mitgeteilten Versuche nicht.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung von trockenem S_μ wurde von verschiedenen Autoren sehr verschieden gross gefunden. Auch in einer Versuchsreihe von mir, die sich über mehrere Jahre erstreckte, stimmen die Einzelwerte nicht überein. Der frisch extrahierte S_μ wurde eine bestimmte Zeitlang trocken bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und dann der in dem gealterten Präparat noch vorhandene S_μ durch Extraktion mit siedendem Schwefelkohlenstoff bestimmt.

Nr.	Dauer der Aufbewahrung Tage	Gealterter „unlösl." S g	Gehalt an S_μ g	Gehalt an S_μ % der Anfangsmenge	Umgewandelte Menge pro Tag (% des im Mittel vorhandenen S_μ)	Vorher extrahiert mit Schwefelkohlenstoff puriss. von
1	730	1·382	0·410	29·6	—	*Kahlbaum* (Berlin)
2	430	2·878	1·553	52·7	0·139	„ „
3	884	1·211	0·613	50·6	0·074	*Gehe* (Dresden)
4	41	0·582	0·568	97·6	0·059	*Merck* (Darmstadt)

Jedenfalls ist der Reinheitsgrad des Schwefelkohlenstoffs, der vor der betreffenden Beobachtungsperiode zur Extraktion verwandt wurde, die massgebende Ursache der Verschiedenheiten in der Umwandlungsgeschwindigkeit; die von der Extraktion zurückbleibenden Spuren des Lösungsmittels wirken katalytisch mehr oder weniger beschleunigend.

Das Verdunstungsprodukt.

Wie bereits erwähnt, erhielt Küster nach Behandlung des unlöslichen Schwefels mit siedendem Schwefelkohlenstoff durch Verdunstung

[1]) Die Beschleunigung der Umwandlung ist auch von der Reinheit des Schwefelkohlenstoffs abhängig.

[2]) Loc. cit.

des Filtrats bei Zimmertemperatur einen kleinen kristallinischen Rückstand, der zum geringen Teile in Schwefelkohlenstoff unlöslich war. Ich habe den Versuch mehrfach quantitativ wiederholt und konnte das Resultat bestätigen, auch für den Fall, dass der unlösliche Schwefel mit kaltem Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur behandelt wurde.

Der lösliche Teil des Rückstandes beträgt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen stets mehrere Prozente der mit Schwefelkohlenstoff behandelten Menge S_μ (vgl. auch Tabelle I), während als unlöslicher Teil nur ein paar gerade noch wägbare Flöckchen vorhanden sind, die bis zu 1 Promille betragen können.

Zwei solche Versuche seien hier beschrieben: 0·71 g S_μ, der zuvor durch mehrfaches Extrahieren gereinigt war, wurde $1^1/_4$ Stunde lang mit etwa 50 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. Die Flüssigkeit liess nach dem Filtrieren mit blossem Auge keinerlei Trübung erkennen. Die Betrachtung im Ultramikroskop ergab jedoch beim Vergleich mit reinem Schwefelkohlenstoff eine grössere Intensität des diffusen Lichtkegels, was auch von einem andern Beobachter bestätigt wurde. Einzelne sichtbare Teilchen, die als S_μ anzusehen wären, konnten nicht bemerkt werden[1]. Die Hälfte des Filtrates wurde unter Lichtabschluss bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Der Rückstand war kristallisierter Schwefel, der sich in Schwefelkohlenstoff sofort löste bis auf eine kleine Flocke von 0·2 mg Gewicht, entsprechend 0·05 % der extrahierten S_μ-Menge.

In einem analogen Versuche wurde der S_μ mit kaltem Schwefelkohlenstoff von Zimmertemperatur elf Tage lang unter häufigem Umschütteln zusammengebracht. Das Filtrat war klar und hinterliess beim Verdunsten unter Lichtabschluss einen kristallisierten Rückstand, der als unlösliche Flöckchen etwa 0·1 % der extrahierten S_μ-Menge enthielt.

Nach diesem Befund kann nicht bezweifelt werden, dass das Lösungsmittel einen wenn auch sehr kleinen Teil des S_μ unverändert mitnimmt. Ob dieser Teil im gewöhnlichen Sinne gelöst wird, ist nach dem Verhalten des S_μ beim Lösen und Ausscheiden (Häutchen, Flocken) sehr fraglich; wir hätten es dann mit einer „kristalloiden" Lösung einer erwiesenermassen amorphen Substanz zu tun. Es scheint vielmehr, auch nach der ultramikroskopischen Betrachtung, dass die vom Lösungs-

[1] Die Beleuchtung und Betrachtung der Lösung dauerte stets nur wenige Sekunden. Erst bei längerer Belichtung und in konzentriertern Lösungen kann man im Lichtweg des Ultramikroskops die photochemische Bildung des S_μ von der einfachen Verstärkung des Lichtkegels bis zur Ausbildung grösserer diskreter Teilchen beobachten, worauf ich demnächst an anderer Stelle zurückkomme.

mittel mitgenommene S_μ-Menge **kolloide** Beschaffenheit hat. Die Teilchen können amikroskopisch klein sein und machen sich dann soeben durch eine Verstärkung der Lichtzerstreuung im Ultramikroskop bemerklich, ohne jedoch für das blosse Auge sichtbar zu sein oder gar vom Filter festgehalten zu werden. Beim Eintrocknen würde der kolloidale S_μ koagulieren und dann bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff grösstenteils als Flocke zurückbleiben, da er nur sehr langsam als Kolloid wieder in Lösung zu gehen vermag.

Von der **Existenz kolloidaler** S_μ-**Lösungen** überzeugt man sich durch die Betrachtung der Wirkung des Lichtes auf kristalloide S_λ-Lösungen. Das erste Stadium des photochemisch gebildeten S_μ, das sich bei intensiver Belichtung äusserlich bemerkbar macht, besteht in einer ganz schwachen, bläulichweissen Trübung, die beim Filtrieren unverändert bleibt. Es kann aber, auch ohne dass das Auge eine Trübung wahrnimmt, in einer belichteten S_λ-Lösung kolloidaler S_μ vorhanden sein, der im Ultramikroskop deutlich als disperse Phase erkannt wird und erst beim Eintrocknen als Koagulum äusserlich sichtbar auftritt. Seine Konzentration ist mitunter erheblich grösser als in den beiden oben angeführten Versuchen. Arbeitet man bei Abschluss des Tageslichtes in gedämpfter künstlicher Beleuchtung, also ohne die hier wirksamen violetten und ultravioletten Strahlen, so kommt für die Entstehung einer solchen kolloidalen S_μ-Lösung nur in Betracht, dass der als Bodenkörper vorhandene unlösliche Schwefel zweifellos, wenn auch langsam, kolloidale Teilchen in die Flüssigkeit hineindiffundieren lassen kann. Man beobachtet diese Erscheinung auch bei andern gefällten Kolloiden [1].

Der Versuch, kristalloiden S_λ von kolloidem S_μ durch **Dialyse** zu trennen, war erfolglos, da eine dichthaltende Membran, die für Schwefelkohlenstoff durchlässig ist, ohne dabei brüchig zu werden, nicht aufgefunden werden konnte; Pergamentpapier und Gummi waren nicht brauchbar.

Der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels.

Durch die Feststellung, dass von dem „unlöslichen" Schwefel stets nur ein kleiner Teil und nur bei längerer Einwirkung des Lösungsmittels in Lösung geht, wird der Einwand von **Kruyt** [2]) gegen meine frühere Bestimmung des Schmelzpunktes von monoklinem Schwefel [3]) hinfällig. Der damals untersuchte kristallisierte Schwefel löste sich

---

[1]) Vgl. H. **Freundlich**, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 344.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 448 (1909); Ann. d. Phys. [4] **29**, 25 (1909).

nach 18-stündiger Erhitzung auf 110° momentan restlos in Schwefelkohlenstoff. Kruyt sieht dies nicht als Beweis für die vollständige Abwesenheit von S_μ an, da er annimmt, bei 110° bilde sich auch im kristallisierten Schwefel die Form S_μ und gehe dann beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff gleichzeitig mit den Kristallen in Lösung. Das ist nun aber nach dem experimentell festgestellten Verhalten des S_μ gegen das Lösungsmittel unmöglich. Kleine Spuren von S_μ treten, wenn sie dem kristallisierten Schwefel beigemengt sind, beim Lösen desselben stets als Flocken auf[1]) und hätten sich bemerkbar machen müssen. Schliesslich ist auch gar nicht einzusehen, warum eventuell vorhandener S_μ den Schmelzpunkt des kristallisierten Schwefels erniedrigen sollte. In flüssigem Zustande ist zwar die „unlösliche“ Schwefelmodifikation (S_μ) homogen in der löslichen Modifikation (S_λ) gelöst und erniedrigt daher den Erstarrungspunkt. Beim Erstarren tritt jedoch Entmischung ein, und der lösliche Schwefel kristallisiert, wie ich kürzlich nachweisen konnte[2]), rein aus. Ein erniedrigender Einfluss eines in kleinen Mengen heterogen beigemengten Körpers auf den Schmelzpunkt einer kristallinischen Substanz ist aber nicht anzunehmen. Ich möchte daher die von mir gefundene Zahl **118·95°** für den Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels, da sie direkt und mit einem an die Skala der Physikal.-Techn. Reichsanstalt angeschlossenen Thermometer gemessen wurde, für genauer halten als den Wert 119·25° von Smith und Holmes[3]), der durch Extrapolation des Erstarrungspunktes von S_μ-haltigem auf reinen flüssigen Schwefel nur angenähert bestimmt werden konnte.

Zusammenfassung:

1. Bei der Behandlung des amorphen „unlöslichen“ Schwefels (S_μ) mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff geht ein kleiner Teil in Lösung, der unter den für die Analyse von Schwefelgemischen üblichen Versuchsbedingungen einige Prozente beträgt und abhängig ist von der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und Natur des Lösungsmittels; die Menge des Lösungsmittels ist ohne Einfluss.

2. Zur Erklärung dieses Verhaltens ist die partielle Umwandlung des S_μ in löslichen Schwefel (S_λ) als Ursache anzunehmen.

3. Die Beschaffenheit des Verdunstungsproduktes, das man aus dem mit S_μ in Berührung gewesenen Lösungsmittel erhält, bestätigt

[1]) Auch bei dem von E. Merck (Darmstadt) gelieferten Sulfur. crist. puriss. lässt sich dies beobachten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 752 (1910).

[3]) Loc. cit.

diese Erklärung, zeigt jedoch, dass neben dem Umwandlungsvorgange noch eine Auflösung in sehr geringem Grade stattfindet. Die vom Lösungsmittel mitgenommene unveränderte S_μ-Menge bleibt bei den üblichen Versuchsbedingungen unterhalb ein Promille und kann praktisch vernachlässigt werden, da bei der Analyse von Gemischen der Schwefelmodifikationen die Versuchsfehler infolge der Umwandlung überwiegen.

4. Eine solche Lösung von unverändertem S_μ ist wahrscheinlich kolloidal. Diese Auffassung wird durch das Verhalten des S_μ beim Lösen und Ausscheiden nahe gelegt und dadurch gestützt, dass im Ultramikroskop die Intensität des diffusen Lichtkegels in der Lösung grösser ist als im reinen Lösungsmittel.

5. Die frühere Bestimmung des Schmelzpunktes von reinem, monoklinem Schwefel zu **118·95⁰** wird entgegen einem Einwand von Kruyt aufrecht erhalten.

Halle a. S., Physik. Institut, im August 1910.

Über die Verminderung der Kristallisations-geschwindigkeit durch den Zusatz von Fremdstoffen.

Von
H. Freundlich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 8. 10.)

Über die Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K. G.) unterkühlter Schmelzen durch gelöste Fremdstoffe erschien 1902 eine ausführliche Untersuchung von v. Pickardt[1]). Er kam zu folgenden Ergebnissen:

1. alle Stoffe erniedrigen die K. G.;

2. die Abnahme der K. G. ist der Wurzel aus der Konzentration des gelösten Stoffes proportional; ist also G_0 die K. G. der reinen Schmelze, G die der verunreinigten und c die Konzentration des gelösten Stoffes, so gilt die Gleichung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{2}};$$

3. in äquimolaren Konzentrationen erniedrigen die gelösten Stoffe die K. G. gleich stark; das k der erwähnten Gleichung hat für alle Stoffe den gleichen Wert, wenn man die Konzentrationen in Molen des gelösten Stoffes auf die gleiche Menge Lösungsmittel ausdrückt.

Diese Arbeit stiess auf entschiedenen Widerspruch[2]). Es waren nicht die experimentellen Ergebnisse, die angezweifelt wurden: soweit man sie nachprüfte, bestätigten sie sich durchaus. Wohl aber wurde v. Pickardt mit Recht vorgeworfen, dass er in seinen Folgerungen viel zu weit gegangen sei. Padoa und Galeati erweiterten die Zahl der untersuchten Schmelzen und der gelösten Stoffe und fanden, dass die oben genannte Formel die Versuchsergebnisse in drei Fällen gut, in zwölf ziemlich gut, in sieben mittelmässig und in zehn gar nicht wiedergab. Ebensowenig allgemein bestätigte sich, dass die Verminderung der K. G. durch Fremdstoffe eine kolligative Eigenschaft sei;

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 17 (1902).

[2]) Dreyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 467 (1904); Padoa und Galeati, Gazz. chim. ital. **35**, I, 181 (1904).

bei einer Reihe Substanzen unterschied sich das k allerdings nur wenig, daneben standen aber wohl ebensoviele Ausnahmen. Diese hatte auch v. Pickardt schon gefunden; so hatte, in Benzophenon gelöst, Nitrobenzaldehyd, Dinitrobenzol, Azobenzol, Nitrotoluol und Chinon zu kleine, Resorcin zu grosse k-Werte; v. Pickardt schob ersteres auf eine Association, letzteres auf eine Dissociation. Padoa und Galeati zeigten aber, dass davon nicht die Rede sein konnte, da Gefrierpunktsversuche in Benzophenon für die genannten Stoffe normales Molargewicht ergaben.

v. Pickardt und Padoa und Galeati arbeiten unter denselben Temperaturbedingungen; sie untersuchen den Einfluss der Fremdstoffe im Gebiete des Maximums der K. G. (bekanntlich nimmt die K. G., wenn man mit der Temperatur unter den Schmelzpunkt hinabgeht, mit sinkender Temperatur erst zu, erreicht ein Maximum, das sich bei manchen Stoffen über einen beträchtlichen Temperaturbereich erstreckt, und nimmt dann wieder ab). Dreyer benutzte einen Stoff, das Formanilid, dessen K. G.-Temperaturkurve ein ziemlich scharfes Maximum hat, und verfolgt den Einfluss gelöster Stoffe über einen Temperaturbereich, der ausser dem Maximum noch den auf- und absteigenden Ast umfasst. Da zeigt sich dann, dass der Einfluss der Fremdstoffe sehr mannigfaltig ist; es treten nicht nur Verminderungen der K. G., sondern auch Vergrösserungen derselben ein, dies aber nur bei Temperaturen, die unterhalb der Temperatur der maximalen K. G. liegen. Da der aufsteigende und absteigende Ast nicht symmetrisch vom Zusatz beeinflusst werden, wird auch die Lage des Maximums verschoben.

Diese Versuche sind mit denen v. Pickardts nicht unmittelbar vergleichbar, denn ersterer benutzte Substanzen, die ein weit ausgedehntes Maximum hatten, und er blieb im Gebiete des Maximums auch bei grossen Zusätzen gelöster Stoffe[1]); bei dem von Dreyer verwendeten Formanilid verschiebt sich das Maximum bei dem Zusatz des Fremdstoffes, und man befindet sich bei konstanter Temperatur auf nicht vergleichbaren Punkten der K. G.-Temperaturkurve. Aber die Versuche lehren, dass man mit viel mehr Faktoren rechnen muss, als es v. Pickardt getan hat[2]).

[1]) Es wäre wichtig, diese Voraussetzung etwas eingehender zu prüfen, als es v. Pickardt getan hat.

[2]) Die Versuche zeigen ferner, dass man nicht, wie es v. Pickardt tut, auf die K. G. der absolut reinen Substanz extrapolieren kann. Denn die Annahme, dass gelöste Stoffe die K. G. nur erniedrigen können, und dass die Erniedrigung streng nach der oben aufgestellten Formel erfolgt, hält nicht Stich.

Trotz dieser schwerwiegenden Ausstellungen ist man, meine ich, in der Verurteilung der v. Pickardtschen Untersuchung zu weit gegangen und hat verkannt, dass die Tatsachen wesentlich richtig beschrieben sind, und dass offenbar eine bestimmte Seite der gesamten Erscheinung durch die Beobachtungen dargestellt wird. Es fragt sich nur, welche Seite der Erscheinung man vor sich hat.

Tammann hat gelegentlich der von ihm angeregten Arbeit von Dreyer versucht, die verschiedenen, in Betracht kommenden Faktoren zu sondern und festzustellen, unter welchen Bedingungen sie wirksam sind. Nach seiner Auffassung[1]) beruht die eigentümliche Gestalt der K. G.-Temperaturkurve darauf, dass man die K. G. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur der Grenzfläche fest-flüssig beobachtet. Bei geringer Unterkühlung wird die Grenzfläche durch die freiwerdende Schmelzwärme über den Schmelzpunkt erwärmt, Konvektionsströme treten auf, die Kristallisation wird gehemmt. Je weiter vom Schmelzpunkt, um so geringer die Störung, daher das anfängliche Ansteigen der K. G. unterhalb des Schmelzpunktes. In dem Gebiet der konstanten, maximalen K. G. wird die Grenzfläche auf die Schmelztemperatur erwärmt und man hat es mit der K. G. bei dieser Temperatur zu tun. Bei noch grössern Unterkühlungen sinkt die Temperatur, und die K. G. nimmt dementsprechend ab.

Gelöste Stoffe werden nun zunächst die Schmelztemperatur erniedrigen. Dieser Einfluss wird sich aber vor allem nur in dem Bereich geltend machen, in dem die Grenzfläche die Schmelztemperatur hat, also auf dem aufsteigenden Ast und im Gebiet der maximalen K. G.; auf dem absteigenden Ast wird die Schmelztemperatur auch an der Grenzfläche nicht erreicht, ihre Erniedrigung durch die Zusätze kommt daher nicht in Frage.

Aber auch in dem Gebiet, wo man diesen Einfluss zu berücksichtigen hat, kann er nur gering sein; denn aus dem Verhalten des absteigenden Astes erkennt man, dass die Abnahme der K. G. mit sinkender Temperatur sicher nicht gross genug ist, um die ungeheuren Erniedrigungen der K. G. zu erklären, die oft durch sehr kleine Konzentrationen gelöster Stoffe verursacht werden. So beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunktes für ein Mol eines Fremdstoffes in 1000 g Benzophenon 9·8° [2]), die K. G. fällt auf dem absteigenden Aste pro Grad

[1]) Siehe auch Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 131 u. folg.

[2]) Eykman, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 497 (1889); vgl. auch Padoa und Galeati, loc. cit.

um etwa 0·25%[1]), es genügt aber eine Konzentration von 0·05 Mol eines Fremdstoffes in 1000 g Benzophenon, um die K. G. um etwa 30% zu erniedrigen.

Tammann muss daher Einflüsse anderer Art zur Erklärung hinzuziehen; solche sind Änderungen der Zähigkeit der Schmelze und Übergangswiderstände.

Die Zähigkeit der Schmelze ist insofern von Bedeutung, als sehr grosse Zähigkeit die K. G. stört. Bei niedrigen Temperaturen und grossen Unterkühlungen, d. h. auf dem abfallenden Ast wird man hiermit zu rechnen haben, da die Schmelze dann immer viskoser wird. Die Erhöhung der K. G. durch Methyl- und Äthylalkohol, wie sie Dreyer beobachtete, kann man mit Tammann darauf zurückführen, dass diese Stoffe die Zähigkeit der Schmelze vermindern; dass sie wesentlich auf dem abfallenden Ast diesen Einfluss ausüben, entspricht dieser Erklärung. Bei geringern Unterkühlungen, also im Gebiet der maximalen K. G., wird man wenig mit dieser Beeinflussung der Zähigkeit zu rechnen haben. Vor allem ist nichts davon bekannt, dass Stoffe in kleinen Konzentrationen die Zähigkeit schon so ungeheuer erhöhen können, wie man es annehmen müsste, um die grossen Erniedrigungen der K. G. zu erklären. Die verunreinigten Schmelzen sind beim Benzophenon keineswegs zäher als das reine Benzophenon.

In dem von v. Pickardt untersuchten Gebiet der maximalen K. G. hat man es aber nun so gut wie ausschliesslich mit der starken Erniedrigung der K. G. durch Zusatz kleiner Fremdstoffmengen zu tun. Zur Erklärung bleiben da vor allem Übergangswiderstände übrig. Über ihr Wesen kann man sich jetzt nach den Untersuchungen von Marc[2]) ein klares Bild machen.

Marc fand, dass man bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung unter Umständen auch keine Diffusionsgeschwindigkeit, sondern eine Kristallisationsgeschwindigkeit misst. Diese K. G. wird durch viele gelöste Stoffe, z. B. durch Farbstoffe, stark vermindert, und zwar hängt die

[1]) Die Neigung des absteigenden Astes gibt natürlich, worauf Tammann schon mit Recht aufmerksam macht, kein wahres Bild der Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur, denn die Temperatur an der Grenzfläche hängt in sehr verwickelter Weise von der Temperatur der Umgebung, der Schmelzwärme, der K. G. und den Wärmeleitungsbedingungen ab. Nimmt man aber z. B. an, dass sich die K. G. wie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit pro Grad um 10% ändert, so bleibt noch ein sehr grosses Missverhältnis.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); Marc und Wenk, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 104 (1909); Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 685 (1910).

Abnahme der K. G. von der Konzentration des Farbstoffes in einer ähnlichen Weise ab, wie es bei den Adsorptionsvorgängen die adsorbierte Menge tut. Marc gelangt so zu der Auffassung, dass die Adsorption des gelösten Farbstoffes an der Grenzfläche der Kristalle die K. G. herabsetzt. Er entwirft im einzelnen folgendes Bild der hierbei wahrscheinlichen Vorgänge: der aus der übersättigten Lösung auskristallisierende Stoff wird selbst aus der Lösung an der Grenzfläche der Kristalle adsorbiert, so dass dort noch eine grössere Übersättigung als in der Lösung vorhanden ist. Die Konzentration in dieser Grenzschicht bedingt in einer noch nicht ganz durchsichtigen Weise die K. G.; mir will es am wahrscheinlichsten dünken, dass von der Konzentration in der Grenzschicht die Zahl der Kerne abhängt, die an den Kristall sich anzulagern befähigt sind, und die Geschwindigkeit, mit der sie sich nachbilden. Sind Fremdstoffe in der Lösung, die gleichfalls adsorbiert werden, so wird dadurch, wie Masius[1]) gezeigt hat, die Adsorption der andern anwesenden Stoffe verringert; die Konzentration des kristallisierenden Stoffes an der Grenzfläche ist also kleiner und deshalb auch seine K. G.

Diese ganze Betrachtungsweise lässt sich auf die K. G. unterkühlter Schmelzen übertragen. An der Grenzfläche Kristall—Schmelze herrscht ein charakteristisches Dichtegefälle, von dem die Zahl der anlagerungsfähigen Kerne und damit die K. G. abhängt. Wird dies Dichtegefälle durch die Adsorption gelöster Fremdstoffe an der Grenzfläche gestört, so vermindert sich die K. G. Man könnte sich etwa vorstellen, dass in der reinen Schmelze eine Adsorption von Kristallisationskernen an der Grenzfläche der Kristalle statthat, von der die K. G. abhängt, und dass diese durch die Adsorption des Fremdstoffes herabgesetzt wird.

Die einfachste Annahme ist, dass die K. G. proportional der adsorbierten Menge verkleinert wird[2]), es ist also:

$$G_0 - G = \varkappa . a,$$

wo G_0 und G die oben angeführten Bedeutungen haben, und a die pro Oberflächeneinheit adsorbierte Menge ist. Für diese gilt in den weitaus meisten Fällen die Adsorptionsisotherme:

$$a = \alpha . c^{\frac{1}{n}},$$

[1]) Über die Adsorption in Gemischen, Dissertation, Leipzig 1908.

[2]) Marc setzt den Wert ($\lg G_0 - \lg G$) der adsorbierten Menge proportional, ohne besondere Gründe dafür anzugeben; setzt man in seinen Versuchen statt dieses Ausdruckes ($G_0 - G$), so ist die Übereinstimmung nicht wesentlich schlechter.

wo c die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ Konstanten sind; $\frac{1}{n}$ liegt meist zwischen 0·2 und 0·7, während α von Stoff zu Stoff stark variiert. Man erhält also:

$$G_0 - G = \varkappa . \alpha . c^{\frac{1}{n}} = kc^{\frac{1}{n}}.$$

Diese Formel unterscheidet sich dadurch von der oben angeführten Gleichung v. Pickardts, dass c hier die Gleichgewichtskonzentration, dort die Anfangskonzentration ist, und dass das $\frac{1}{n}$ dort den speziellen Wert $\frac{1}{2}$ hat. Nun kann man aber Anfangskonzentration und Gleichgewichtskonzentration gleichsetzen, wenn, wie es hier der Fall, die adsorbierende Grenzfläche und damit die adsorbierte Menge klein ist; denn als Grenzfläche wird man die Trennungsfläche zwischen Kristall und Schmelze ansehen müssen, und man wird annehmen können, dass die geringe Menge des beim Kristallisieren ausgeschiedenen Fremdstoffes sich in den zwischen den Kristallen vorhandenen Hohlräumen anhäuft, so dass die sich immer neu bildende Trennungsfläche Kristall—Schmelze stets die praktisch unveränderte, ursprüngliche Lösung berührt. Der Wert $\frac{1}{2}$ entspricht einem sehr häufigen Wert des $\frac{1}{n}$.

Die von v. Pickardt gefundene Beziehung hat also durchaus die Gestalt, die man erwarten müsste, wenn eine Adsorption des gelösten Stoffes die K. G. stört. Wie schon gesagt, ist gegen die Messungen v. Pickardts nichts einzuwenden, und seine Resultate sind, soweit sie nachgeprüft wurden, experimentell bestätigt worden. Allerdings hat er immer mit seinem extrapolierten Wert der K. G. des reinen Stoffes gerechnet, beim Benzophenon z. B. mit 61·5 mm pro Minute statt mit dem beobachteten Wert von 59·5. Der Unterschied von zwei Einheiten macht für die Mehrzahl der Verminderungen $(G_0 - G)$ nur einige Prozente aus; bloss für die sehr verdünnten Lösungen, bei denen die ganze Erniedrigung der K. G. einige Einheiten beträgt, kommt es sehr auf den wahren Wert G_0 an. Die an sehr verdünnten Lösungen angestellten Messungen dürften aber an sich schon recht unsicher sein: finden sich doch Abweichungen von mehrern Prozenten bei den K. G. verunreinigter Schmelzen.

Es mag genügen, an zwei Beispielen zu zeigen, dass auch bei Benutzung des beobachteten Wertes von 59·5 die Beziehung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{n}}$$

gültig bleibt. Die Konzentrationen c sind in den nachfolgenden Tabellen in Molen pro 100 Molen Lösungsmittel angegeben, die K.G. in mm pro Minute; die Temperatur war 20°.

Tabelle 1.

Brenzcatechin in Benzophenon.

$G_0 = 59{\cdot}5;\quad k = 17{\cdot}16;\quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}4645.$

c	G (beob.)	G (berech.)
0·25	50·0	50·5
1	43·5	42·3
2	36·5	35·8
4	26·1	26·8
8	13·4	14·4

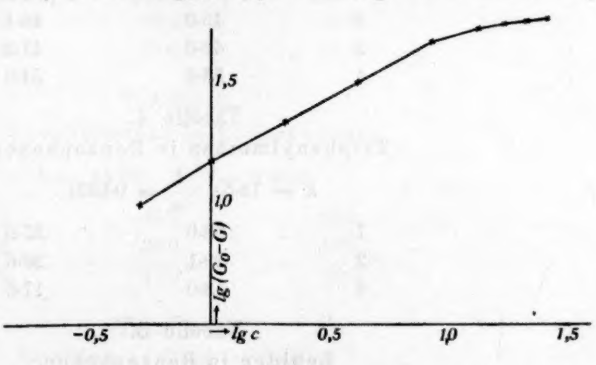
Tabelle 2.

Benzoesäureanhydrid in Benzophenon.

$G_0 = 59{\cdot}5;\quad k = 14{\cdot}81;\quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}5669.$

c	G (beob.)	G (berech.)
0·5	49·7	49·5
1	44·3	44·7
2	37·5	37·6
4	26·8	27·0
8	11·8	11·4

Die Versuche mit Benzoesäureanhydrid wurden auch auf grössere Konzentrationen ausgedehnt, und da zeigte sich, dass die genannte Beziehung nicht gültig bleibt: die Verminderungen der K.G. nehmen mit steigender Konzentration ab. In der beistehenden Figur sind als Abszissen die Werte von $\lg c$, als Ordinaten die von $\lg(G_0 - G)$ eingetragen; man sieht, dass für die kleinern Konzentrationen die $\lg(G_0 - G) - \lg c$-Kurve eine Grade ist, wie es die Formel:



$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{n}}$$

verlangt. Bei grössern Konzentrationen biegt sich die Kurve der $\lg c$-Achse zu. Aber auch diese Abweichung steht nicht im Widerspruch mit der Annahme einer Adsorption, denn auch die Adsorptionsisotherme gilt nur für nicht allzu konzentrierte Lösungen; bei konzentrierten sind die adsorbierten Mengen kleiner, als es die Adsorptionsisotherme erwarten lässt, d. h. die Abweichung liegt genau in dem gleichen Sinn.

Nun wollen aber Padoa und Galeati, wie oben erwähnt wurde, nur in einer kleinen Zahl von Fällen die v. Pickardtsche Beziehung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{2}}$$

wiedergefunden haben. Rechnet man ihre Versuche nach, soweit sie sich nachrechnen lassen — d. h. soweit mehr als zwei Konzentrationen gemessen wurden —, so zeigt sich, dass zwar $\frac{1}{n}$ nicht gleich $\frac{1}{2}$ ist, aber die Gleichung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{n}}$$

bleibt gültig mit Werten von $\frac{1}{n}$, die durchaus den sonst beobachteten entsprechen. In den nachfolgenden Tabellen wurde die Formel an ihren Versuchen geprüft; die Masseinheiten sind die gleichen wie oben.

Tabelle 3.

Dibenzil in Benzophenon. $G_0 = 56{\cdot}4$. Temperatur 20° (?).

$k = 10{\cdot}33$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}56$.

c	G (beob.)	G (berech.)
1	46·0	46·1
2	42·0	41·2
4	33·6	34·0

Tabelle 4.

Triphenylmethan in Benzophenon.

$k = 18{\cdot}5$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}5351$.

c	G (beob.)	G (berech.)
1	38·0	37·9
2	29·1	29·6
4	18·0	17·5

Tabelle 5.

Lepiden in Benzophenon.

$= 31{\cdot}6$; $\frac{1}{n} = 0{\cdot}362$.

G (beob.)	G (berech.)
25·8	24·8
13·6	15·8
5·3	4·2

Die Übereinstimmung ist im letzten Fall schlecht, da die $\lg(G_0 - G) - \lg c$-Kurve gegen die $\lg c$-Achse gekrümmt ist, wie das im oben erwähnten Beispiel des Benzoesäurehydrids bei höhern Konzentrationen der Fall war. Noch stärker gilt dies für Versuche mit Isobidesyl in Benzophenon; sie sind daher nicht berechnet worden.

Tabelle 6.

Phenanthren in Diphenylamin. $G_0 = 112{\cdot}5$. Temperatur 33 bis 35°.

$k = 18{\cdot}21;\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}7386.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	95·0	94·3
2	81·8	82·4
4	63·0	61·8

Tabelle 7.

Dibenzil in Diphenylamin.

$k = 14{\cdot}76;\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}6569.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	98·0	97·7
2	89·0	89·2
4	75·5	75·8

Tabelle 8.

Benzophenon in Diphenylamin.

$k = 12{\cdot}5;\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}79.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	100	100
2	90·9	90·9
4	75·0	75·1

Tabelle 9.

Triphenylmethan in Diphenylamin.

$k = 44{\cdot}13;\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}4526.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	69·3	68·4
2	50·0	52·1
4	31·0	29·9

Tabelle 10.

Lepiden in Diphenylamin.

$k = 61{\cdot}12;\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}3453.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	52·1	51·4
2	32·5	34·9
4	15·7	13·9

Tabelle 11.

Isobidesyl in Diphenylamin.

$k = 66{\cdot}0; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}2754.$

c	G (beob.)	G (berech.)
1	46·5	46·5
2	32·5	32·6
4	15·3	15·8

Tabelle 12.

Dibenzil in α-Naphtylamin. $G_0 = 65{\cdot}4$; Temperatur 15°.

$k = 17{\cdot}0; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}53.$

1	48·4	48·4
2	40·8	40·9
4	30·0	30·0

Tabelle 13.

Triphenylmethan in α-Naphtylamin.

$k = 25{\cdot}88; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}4494.$

1	40·0	39·5
2	29·0	30·1
4	17·7	17·1

Tabelle 14.

Lepiden in α-Naphtylamin.

$k = 42{\cdot}14; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}2392.$

1	23·6	23·3
2	14·5	15·7
4	7·6	6·7

Tabelle 15.

Isobidesyl in α-Naphtylamin.

$k = 45{\cdot}5; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}1872.$

1	20·0	19·9
2	13·0	13·6
4	6·9	6·4

Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen recht befriedigend, gerade auch dort, wo das $\frac{1}{n}$ beträchtlich vom Werte $\frac{1}{2}$ abweicht. Man findet hier wieder, was auch sonst für Adsorptionsmessungen bekannt ist, dass der Wert des $\frac{1}{n}$ stark von der Natur des gelösten Stoffes abhängt; in allen drei untersuchten Schmelzen zeichnen sich Lepiden und Isobidesyl durch kleine Werte des $\frac{1}{n}$ aus.

Wie schon oben ausgeführt wurde, lassen sich die Versuche von Dreyer kaum unmittelbar mit denen der andern erwähnten Forscher vergleichen, weil der von ihm untersuchte Stoff ein sehr spitzes Maximum hat, das sich bei Zusatz eines gelösten Stoffes im K. G.-Temperaturdiagramm verschiebt: bei konstanter Temperatur liegen also die K. G.-Punkte nicht symmetrisch auf den K. G.-Temperaturkurven für verschiedene Zusätze. Betrachtet man aber die Figur in der Dreyerschen Abhandlung, die die Abhängigkeit der K. G. von der Konzentration der Zusätze bei einer Temperatur von 20·3° wiedergibt, so ist die Ähnlichkeit mit den v. Pickardtschen Ergebnissen unverkennbar, soweit es sich um Stoffe handelt, die die K. G. erniedrigen. Eine Rechnung, die Dreyer in ähnlicher Weise wie v. Pickardt durchführt, zeigt, dass jedenfalls mit grosser Annäherung für kleine und mittlere Konzentrationen eine Gleichung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{n}}$$

gilt. Bei grössern Konzentrationen biegt sich die $\lg(G_0 - G) - \lg c$-Kurve in ähnlicher Weise gegen die $\lg c$-Achse um, wie es oben schon besprochen wurde. Dabei ist wichtig, dass die Temperatur 20·3° auf dem abfallenden Ast liegt; der Einfluss der Gefrierpunktserniedrigung kommt also nicht in Frage.

Nun noch einiges über den Zahlenwert der Grösse k. Die k unterscheiden sich in den v. Pickardtschen Messungen für eine grosse Zahl von Stoffen nur wenig voneinander, und auch bei den Messungen von Padoa und Galeati findet sich eine Reihe recht verschiedener Stoffe mit sehr wenig verschiedenem k. Die Adsorption ist nun meist in wässeriger Lösung untersucht worden, und hier hat sich ein derartiges kolligatives Verhalten nur selten gezeigt (z. B. bei der Adsorption von Cl_2 und Br_2 durch Kohle[1]) und bei der anorganischer Salze durch As_2S_3)[2]). Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass in den wohl einfachern Verhältnissen, wie sie in organischen Lösungsmitteln herrschen, eine solche einfache Gesetzmässigkeit häufiger auftreten wird.

Allerdings sind die Abweichungen hier bei der Beeinflussung der K. G. durch gelöste Stoffe schon häufig und gross genug. Es entspricht durchaus dem, was sonst von der Adsorption bekannt ist, dass gerade die hochmolekularen Stoffe, wie Lepiden und Isobidesyl, die K. G. besonders stark herabsetzen, also stark adsorbiert werden. Vielleicht gelingt es, mit Stoffen, die sich nicht allzusehr von den Kristallen der

[1]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 385 (1907).
[2]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

betreffenden Schmelze unterscheiden, event. mit diesen selbst, in den betreffenden Schmelzen Adsorptionsversuche anzustellen und so zu prüfen, ob die Werte der α in den Adsorptionsisothermen den bei der Erniedrigung der K. G. gefundenen k-Werten proportional sind.

Es mag zum Schluss nochmals darauf hingewiesen werden, dass dieser Adsorptionseinfluss nur einer unter mehrern ist, dass er vor allem im Gebiet mittlerer Unterkühlungen, d. h. im Gebiet der maximalen K. G. zu berücksichtigen ist, und dass es sich nicht um die Abscheidung von Mischkristallen handeln darf.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich also:

1. Die Verminderung der maximalen K. G. unterkühlter Schmelzen durch Fremdstoffe in nicht zu grosser Konzentration lässt sich durch eine Gleichung:

$$G_0 - G = kc^{\frac{1}{n}}$$

wiedergeben; hier ist G_0 die K. G. der reinen Schmelze, G die der verunreinigten, c die Konzentration, k und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten, und zwar liegt $\frac{1}{n}$ meist zwischen 0·2 und 0·7. Sowohl die Versuche von v. Pickardt, wie die von Padoa und Galeati gehorchen dieser Formel.

2. Die Gleichung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass durch die Adsorption des gelösten Stoffes an der Grenzfläche der Kristalle die K. G. proportional der adsorbierten Menge vermindert wird.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Piezochemische Studien. VII.

Von

Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 10.)

Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit II[1]).

Einleitung.

1. „I wish now to suggest as an important subject for investigation, the effect of change of pressure (hydraulic pressure) in changing the crystallizing temperatures of saline or other solutions of given strengths..." so lauteten die Worte, mit denen James Thomson am 5. Dezember 1861 seine Mitteilung in der Royal Society in London „On Crystallization and Liquefaction, as influenced by stresses tending to change of form in the crystals" abschloss.

Seitdem ist im Laufe der Zeit von einigen Forschern das Problem des Druckeinflusses auf die Löslichkeit zur Hand genommen. Sowohl vom rein chemischen, wie vom geologischen Standpunkte ist dies denn auch bekanntlich von grosser Bedeutung.

Bei den bis zum Jahre 1909 ausgeführten Untersuchungen fehlte indes ein Verfahren, das zu genügend genauen Bestimmungen führen konnte. Von Ernst Cohen und L. R. Sinnige[2]) wurde dann ein solches Verfahren ausgearbeitet und in zwei Spezialfällen angewandt. In der nachstehend beschriebenen Untersuchung wurde dasselbe verfeinert, so dass es uns in den Stand setzte, Löslichkeitsbestimmungen im Druckintervall 1—1500 Atm. mit einer Genauigkeit von etwa 0·03% auszuführen. Eine solche Genauigkeit ist erwünscht, falls es sich darum handelt, die thermodynamischen Beziehungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, experimentell zu prüfen, was bis dahin nicht möglich war. Ehe wir unser Verfahren und die Versuche näher erörtern, sei hier eine Übersicht über die ältern Arbeiten auf diesem Gebiete vorausgeschickt.

---

[1]) Die erste Abhandlung über diesen Gegenstand findet man Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909).

Ältere Untersuchungen.

2. Favre[1]) wollte untersuchen, ob durch Druckeinfluss „l'électrolyse est ralentie ou même complètement arrêtée, si certaines réactions deviennent possibles ou sont seulement facilitées, si le pouvoir dissolvant des liquides est modifié," usw. Was nun den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit betrifft, so kam Favre zu dem Ergebnis, dass die Löslichkeit des Natriumsulfats, Kaliumsulfats, Zinksulfats und Chlornatriums durch Druckzunahme nicht vermindert wird, da die gesättigten Lösungen dieser Stoffe nichts absetzen, wenn man sie unter Druck bringt. Natriumsulfat war „plus soluble dans l'eau comprimée", denn 0·338 g des Salzes lösten sich auf in 11 ccm einer bei 16·5° gesättigten Lösung bei 30 Atm. Druck.

Merkwürdigerweise sind die von Favre erhaltenen Resultate in der Literatur ganz anders wiedergegeben. Es gelang uns nicht, das vielfach zitierte Werk: „Notice sur les Travaux de M. P. A. Favre (Paris, 1862) in die Hand zu bekommen, so dass die Möglichkeit vorliegt, dass hier abweichende Mitteilungen gemacht werden.

Favre erzeugte den Druck, indem er in einem Gefäss von bekanntem Volumen eine bekannte, auf elektrolytischem Wege dargestellte Menge Wasserstoff entwickelte. In dieser Weise erreichte er Drucke bis etwa 70 Atmosphären.

3. Moeller[2]) glaubte, dass die öfters erwähnte Tatsache, dass der Salzgehalt der Meere in grösserer Tiefe zunimmt, sich aus einer Löslichkeitszunahme des Chlornatriums bei erhöhtem Druck erklären liesse. Er weist darauf hin, dass gewisse Salzbildungen auf Tiefen von 30000 Fuss (1000 Atm.) stattfinden, und dass zweifellos viele Gangerze sich unter Druckeinfluss gebildet haben. Moeller stellte die gewünschten Drucke (bis 30 Atm.) her, indem er in einem geschlossenen Rohr, das die betreffende Salzlösung nebst festem Salze enthielt, auf elektrolytischem Wege Knallgas entwickelte. Da eine Rührvorrichtung fehlte, fehlte damit auch jede Gewissheit, dass das gewünschte Lösungsgleichgewicht tatsächlich eingetreten ist. Ferner wirkte das vorhandene Knallgas in hohem Masse störend, indem es den festen Stoff überzog und dessen Berührung mit der Lösung verhinderte.

Obwohl somit den von Moeller erhaltenen Resultaten kein Wert beigelegt werden kann, so pflichten wir ihm gern bei, wenn er sagt: „Ich hoffe, die Tatsache durch meine Versuche festgestellt zu haben, dass der Druck einen Einfluss auf die Löslichkeit der von mir unter-

---

[1]) Compt. rend. **51**, 827, 1027 (1860).

[2]) Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).

suchten Salze ausübt." Tabelle 1 enthält die von Moeller ermittelten Daten für Chlornatrium[1]).

Tabelle 1.
Löslichkeit des Chlornatriums nach Moeller.
(g Salz in 100 g Wasser.)

Druck in Atm.	0°	9·0°	15·0°	20·0°	25·0°	30·0°
1	35·59	35·72	35·70	35·78	35·81	36·01
20	35·79	35·84	35·84	35·82	35·99	36·10
40	35·95	—	35·87	—	—	—

4. Sorby[2]) war wohl der erste, der darauf hinwies, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Änderung der Löslichkeit eines Stoffes in irgend welchem Lösungsmittel und der den Lösungsvorgang in der gesättigten Lösung begleitenden Volumenänderung. Er sagte eine Löslichkeitszunahme bei Druckerhöhung voraus bei denjenigen Stoffen, deren gesättigte Lösung ein geringeres Volumen einnimmt, als die Summe von Lösungsmittel und festem Stoff. Tatsächlich gelang es ihm, nachzuweisen, dass bei Salzen wie $NaCl$, K_2SO_4, $CuSO_4$ usw. die sich unter Kontraktion auflösen, eine Zunahme der Löslichkeit bei Druckerhöhung eintritt. Beim NH_4Cl dagegen, das sich unter Dilatation auflöst, fand er eine Abnahme der Löslichkeit bei Druckzunahme. So trat in einer bei 20° gesättigten Lösung dieses Salzes eine Abnahme der Löslichkeit von 1·04 % ein, als der Druck auf 164 Atm. erhöht wurde. In den Bunsenschen Röhren[3]), die Sorby benutzte, liess sich der Druck bis etwas über 160 Atm. steigern. Obwohl die Versuche Sorbys in betreff des Vorzeichens zu richtigen Resultaten führten, so verdienen sie doch wenig Zutrauen, da auch hier nicht gerührt wurde, und auch Temperaturschwankungen nicht ausgeschlossen waren.

5. Braun[4]) bestätigte die qualitativen Ergebnisse Sorbys; beim Chlornatrium fand er Zunahme der Löslichkeit, beim Chlorammonium Abnahme bei Druckerhöhung. Er benutzte einen Moussonschen Schraubblock und erreichte Drucke bis etwa 1000 Atm. Da er indes den Druck nicht messen konnte, so sind seine Ergebnisse nur qualitativer Art; speziell aber auch, weil eine Rührvorrichtung fehlte. Wir möchten indes darauf hinweisen, dass es Braun gelang, nachzuweisen, dass die Löslichkeitskurve des $NaCl$, als Druckfunktion dargestellt, ein Maximum aufweist, was mit seinen theoretischen Überlegungen, wovon später die Rede sein wird, in guter Übereinstimmung ist.

[1]) Hier sind die Zahlen nicht bindend für den von Moeller gezogenen Schluss.
[2]) Proc. Roy Soc **12**, 538 (1863); Phil. Mag. **27**, 145 (1864).
[3]) Lieb. Ann. **65**, 70 (1848).
[4]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 258 (1887).

6. Von Stackelberg[1]) brachte das Problem um ein gutes Stück seiner Lösung näher, indem er einen Druckapparat verwendete, der ihn in den Stand setzte, die benutzten Drucke bis 500 Atm. zu messen (Cailletetsche Pumpe); ausserdem aber benutzte er eine Rührvorrichtung. Dennoch führten seine Versuche, die den Zweck verfolgten, die thermodynamischen Gleichungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, experimentell zu prüfen, nicht zum Ziel. Er selbst schreibt: „Es bleiben bei diesem Verfahren immerhin noch wesentliche Mängel bestehen. Die fühlbarste Unbequemlichkeit ist das Fehlen eines Einblicks in den Verlauf des Versuches, eines Kriteriums für seine Beendigung. Nicht nur, dass eine Verletzung des Steigrohrs und Eintreten von Wasser aus der Pumpe, sowie andere grobe Störungen erst bei der Berechnung der Analysen entdeckt wurden, sondern es konnte überhaupt weder die Einstellung in das Sättigungsgleichgewicht, noch das vollständige Absetzen der suspendierten Kristalle mit Sicherheit als beendet angenommen werden. Ferner verstrich beim Entnehmen der Probe mehr oder weniger an Zeit, während welcher sich Verschiebungen zum neuen, dem normalen Druck entsprechenden Gleichgewichtszustande vollzogen. Wenn auch die in diesem Moment entstehenden Kristallflocken nicht so schnell sich absetzen konnten, so verhinderten doch derartige Trübungen, ebenso wie das Perlen absorbierter Luft, die noch vom Durchrühren aufgeschlämmten oder von den Wänden herabgefallenen Kristalle in der Probe wahrzunehmen. Es gelang auch nicht, die Zeit zwischen dem Sinken des Druckes und der Abtrennung einer Probe dadurch abzukürzen, dass man mit einem Rest des Überdruckes einige Kubikzentimeter der Lösung durch die seitlich austretende Öffnung herausschleudern liess, da gleichzeitig immer ungelöste Kristalle mitgerissen wurden. Dabei geriet auch das Quecksilber unvermeidlicherweise in den untern Teil des verlöteten Druckzylinders."

7. Überblicken wir den Tatbestand bis hierhin, so ergibt sich, dass es bei den beschriebenen Untersuchungen fehlte:

a. an der Gewissheit, dass die unter Druck erhaltene Lösung nach dem Ablassen desselben unverändert zur Analyse gelangte;

b. an einer Rührvorrichtung, die eine tatsächlich gesättigte Lösung lieferte.

c. an der genauen Kenntnis von Temperatur und Druck der Sättigung.

8. Die von Ernst Cohen und L. R. Sinnige gegebene Methode hilft diesen Mängeln ab, doch war sie, speziell für Fälle, wo Stoffe zur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).

Untersuchung gelangen, deren Temperaturkoeffizient der Löslichkeit gross ist, nach mehrern Richtungen zu verfeinern. Ehe wir zur Beschreibung des Verfahrens übergehen, wollen wir uns zunächst noch der Theorie des Druckeinflusses auf die Löslichkeit zuwenden.

Die Theorie des Druckeinflusses auf die Löslichkeit.

9. Während bei Favre noch nicht von einer Theorie die Rede war, finden wir bei Moeller die Bemerkung: „Durch eine lange Kette von Hypothesen war ich zu der Ansicht gekommen, dass der Druck einen Einfluss auf die Löslichkeit der Salze übe.“ Über die Glieder dieser Kette erfahren wir inzwischen nichts näheres.

10. Sorby bringt den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit in Zusammenhang mit dem Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt, doch sind seine Auseinandersetzungen in dieser Richtung uns nicht ganz verständlich geworden: „Bunsen and Hopkins have shown that substances, which expand when fused have their point of fusion raised by mechanical pressure; that is to say, since mechanical force must be overcome in melting, the tendency to melt must be increased by heat before that opposition can be overcome.

In the case of salts which occupy less space, when dissolved than when solid, pressure, like an increase in temperature, causes them to be more soluble; mechanical force is lost when they dissolve, and is, as it were, expended in giving rise to solution. When water thus containing more of a salt than could otherwise be dissolved at the same temperature is just saturated under any given pressure, the amount of pressure represents the force of crystalline polarity tending to cause the salt to be deposited in a crystalline form but which is exactly counterbalanced by that pressure.“

11. C. M. Guldberg[1]) war der erste, der eine thermodynamische Theorie für diese Erscheinungen entwickelte; er zog dann die von Sorby erhaltenen Zahlenwerte zur Prüfung heran, fand indes grosse Abweichungen, die wohl der primitiven Versuchsanordnung von Sorby zuzuschreiben sind.

12. Braun[2]) gelangte später, ganz unabhängig von Guldberg, zu demselben Resultat und stellte einige Versuche an, worüber bereits oben berichtet wurde.

---

[1]) Forhandlingar i Videnskabs-Selskabet, Christiania 1870, 35; Ostwalds Klass. **139**, 62 (1903).

[2]) Vgl. Fussnote 4, S. 259.

13. Auch Planck[1]), Duhem und van Laar[2]) behandelten das Problem thermodynamisch und gelangten alle zu demselben Resultat.

14. Während wir auf Einzelheiten später einzugehen gedenken, sobald das nötige Versuchsmaterial vorliegt, sei bereits hier darauf hingewiesen, dass man (nach van Laar) die herrschenden Beziehungen in folgende Form bringen kann:

$$\frac{dL}{dp} : \frac{dL}{dt} = -\frac{\Delta V_s}{L_s} t.$$

$\frac{dL}{dp}$ ist hierin der Druckkoeffizient der Löslichkeit des aufgelösten Stoffes; $\frac{dL}{dt}$ der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit, t die Versuchstemperatur. ΔV_s ist die totale Volumenänderung (in ccm), die eintritt, falls man ein Mol fester Substanz bei t in einer unbegrenzt grossen Menge der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung auflöst. L_s ist die bei diesem Vorgang gebundene Wärmemenge in mechanischem Mass (d. h. Lösungswärme + Dissoziationswärme).

In dieser Gleichung kommen nur Grössen vor, die dem Versuch (wenn auch schwierig) zugänglich sind. Die nachstehend beschriebene Untersuchung befasst sich ausschliesslich mit der exakten Bestimmung des Wertes $\frac{dL}{dp}$, und zwar für Chlornatrium und Mannit (bei 24·05).

Die Apparate.

15. Obwohl einige der benutzten Apparate bereits in der Abhandlung: „Piezochemische Studien" I und III[3]) von Ernst Cohen und L. R. Sinnige beschrieben wurden, so wollen wir zur bequemern Übersicht für den Leser hier manches nochmals erörtern, um so mehr, da die hier zu beschreibenden Versuche in vielen Richtungen eine Verfeinerung des dort befolgten Verfahrens erforderten.

Das Ganze setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. Die Druckpumpe,
2. die Druckwage,
3. die Kompressionsbombe (K. B.),
4. der Thermostat,
5. der elektromagnetische Rührapparat,

---

[1]) Thermodynamik, 2. Aufl., Leipzig 1905. Daselbst Gleichung 220, S. 226.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 466 (1895); **18**, 376 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 u. 513 (1909).

6. der Unterbrecher,
7. das Widerstandsthermometer,
8. der Detektor.

1. Die Druckpumpe.

16. In Fig. 1 ist dieselbe abgebildet. In dem Reservoir, auf dem die eigentliche Pumpe ruht, befindet sich Öl, das mittels des Hebels auf etwa 250 Atm. gepresst werden kann. Sodann schliesst man den Hahn C und bringt nunmehr durch Drehen des Rades A das Öl auf

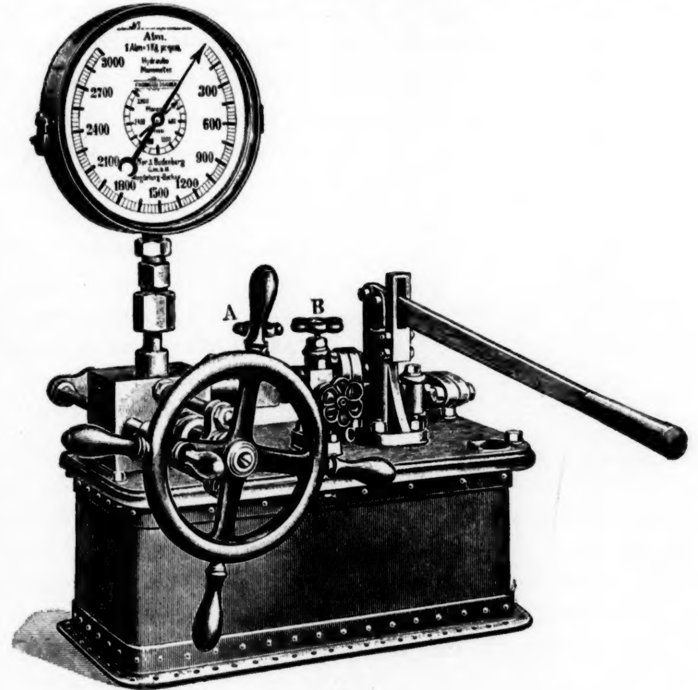


Fig. 1.

den gewünschten Druck, der sich am Manometer ablesen lässt. Die Pumpe gestattet, Drucke bis 1800 Atm. zu erreichen. Das Öl wird durch eine Stahlkapillare in die K.B. gepresst. Dreht man das Rad zurück und öffnet den Hahn B, so wird der Druck abgelassen.

2. Die Druckwage.

17. Das Manometer liess sich vor und nach jedem Versuch mittels der in Fig. 2 abgebildeten Druckwage kontrollieren, die wie die Pumpe und die K.B. für uns in vortrefflicher Ausführung von der Firma Schäffer & Budenberg in Magdeburg-Buckau angefertigt war. Das

Prinzip dieser Wage ist ein sehr einfaches: In einem Stahlbock *C* ist eine Höhlung ausgebohrt, die die Form hat von zwei konaxialen Zylindern mit ungleichem Durchmesser. Der obere Zylinder hat z. B. einen Durchmesser von 3 qcm, der untere von 2 qcm. In diese Öffnung wird ein Stempel von derselben Form so genau wie möglich eingeschliffen. Führt man nunmehr durch einen Seitenkanal unter den Stempel eine Flüssigkeit zu, die unter Druck steht (z. B. unter 1000 Atm.), so wirkt dieser Druck auf eine Oberfläche von 1 qcm, und dementsprechend wird der Stempel mit einer Kraft von 1033 kg emporgedrückt werden. Um Gleichgewicht zu machen, haben wir den Stempel also mit 1033 kg zu beschweren. Lassen wir vorläufig die Reibung ausser Betracht, so wird, falls wir an den Stempel 1034 kg aufhängen, Gleichgewicht nicht vorhanden sein: der Stempel wird sich abwärts bewegen, bis die Flüssigkeit so stark komprimiert ist, dass sie unter einem Druck von 1034 kg steht. Hängt man dagegen 1032 kg an den Stempel, so wird er emporsteigen. Der Apparat dient somit nicht allein dazu, um gegebene Drucke zu messen, sondern auch, um jeden beliebigen Druck zu erzeugen.

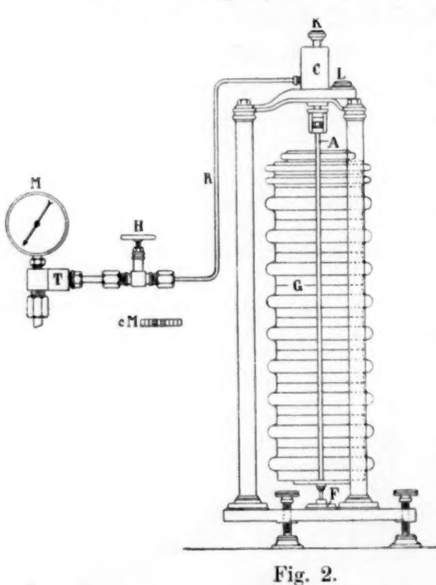


Fig. 2.

Bis jetzt haben wir den Reibungswiderstand ausser Betracht gelassen, und es handelt sich gerade darum, die dieser Quelle entspringenden Fehler zu beseitigen. Dies wird dadurch erreicht, dass man als Druckflüssigkeit eine viskose Flüssigkeit benutzt, die zwischen den Stempel und die Wand des Zylinders gepresst wird. Dies genügt aber keineswegs, um die Reibung zu beseitigen. Versetzt man aber den Stempel samt den daran hängenden Gewichten (*G*) in Rotation um seine eigene Achse, so wird demzufolge der Reibungswiderstand auf Null reduziert.

18. Dieser Apparat setzte uns, wie gesagt, in den Stand, die benutzten Manometer vor und nach jedem Versuch zu kontrollieren. Mittels einer T-förmigen Verbindung (*T* in Fig. 2), die an die Druckpumpe geschraubt ist, lässt sich das Manometer mit der Druckwage in Verbindung setzen.

Man schliesst den Hahn A (Fig. 1), öffnet H (Fig. 2) und drückt nun zunächst mittels der Handpumpe sodann aber, nachdem C geschlossen ist, durch Drehen des Rades Öl in das Manometer und in die Wage. Diese ist zuvor mit so viel Gewicht beschwert worden, als dem zu kontrollierenden Drucke entspricht. Sobald die Stange A (Fig. 2) mit den aufgelegten Gewichten zu steigen anfängt, bringt man sie (samt den Gewichten) in Rotation, indem man den Knopf K mit der Hand in Drehung bringt. Während der Rotation von A liest man den Druck ab, den das Manometer anzeigt. Die Differenz zwischen diesem und demjenigen, der den aufgelegten Gewichten entspricht, liefert uns den Fehler des Manometers bei dem betreffenden Drucke.

3. Die Kompressionsbombe.

19. Eine 1 m lange Stahlkapillare F (Fig. 3) (15 mm äusserer Durchmesser, Lumen 2·5 mm) verbindet die Druckpumpe mit der stählernen K. B., die etwa 40 kg wiegt. Die Kapillare ist mittels des Verbindungsstückes G in die Bombe eingeschraubt. Diese (A A) ist 30 cm hoch und hat 14 cm Durchmesser. Der Hohlraum ist 11 cm hoch und hat 4 cm Durchmesser. Den Verschluss bildet ein Stahlzylinder BLL, der zwei Flügel LL trägt: das Ganze bildet einen Bajonettverschluss[1]).

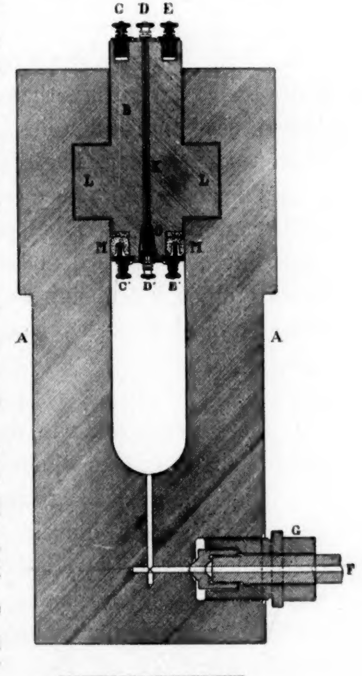


Fig. 3.

BLL ist von einem Kanal K durchsetzt, in dem drei voneinander isolierte, dünne Kupferdrähte liegen, die in Verbindung stehen mit den Polschrauben C, D und E an der obern Seite des Deckels, bzw. mit den Schrauben C', D', E' an dessen unterer Seite. C, D, E (bzw. C', D', E') sind in Elfenbeinzylinder eingeschraubt (vgl. Fig. 4), so dass sie von dem Metall der Bombe isoliert sind. Ausserdem ist noch eine vierte Polschraube P vorhanden, die an der untern Seite des Verschlusses der Schraube P' entspricht. Sie ist direkt in das Metall des Deckels eingeschraubt, so dass dort der Deckel selbst als Zuleitungsdraht fungiert (in Fig. 3 ist P' nicht sichtbar).

[1]) Nähere Angaben findet man „Piezochemische Studien I", Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Die lederne Manschette *M M* bildet den Verschluss im engern Sinne. Wird Öl in den Hohlraum unter *C'*, *D'*, *E'* gepresst, so wird die Manschette gegen die Wand des Raumes gedrückt. Je höher der Druck, um so besser funktioniert dieser Verschluss. Indem wir ein etwas viskoses Öl als Flüssigkeit benutzten, erreichten wir einen ganz vortrefflichen Verschluss; so fiel z. B. bei 1000 Atm. Druck der Druck nur etwa 40 Atm. in 13 Stunden.

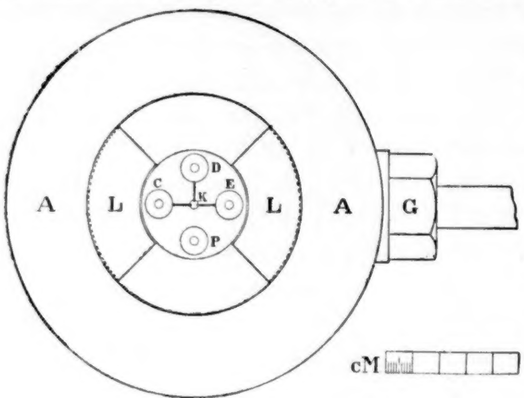


Fig. 4.

Man hüte sich vor einem „zu guten Schliessen“ der Manschette während des Einpumpens von Öl in den Hohlraum. In diesem Falle bleibt die darin vorhandene Luft eingeschlossen und bildet ein Luftkissen, das beim Öffnen des Deckels zu Verletzungen des Experimentators führen kann. Man überzeuge sich deshalb bei jedem Versuch aufs sorgfältigste davon, dass die Luft völlig entwichen ist: zu diesem Zwecke gibt man in die *L L* entsprechenden Segmente (Fig. 4) etwas Öl und folgt mit dem Auge dem Entweichen der Luftblasen. Der Kanal *K* ist mittels eines Elfenbeinkonus *O* verschlossen, durch den die oben erwähnten drei isolierten Drähte zu *C*, *D*, *E*, bzw. *C'*, *D'*, *E'* führen.

4. Der Thermostat.

20. Fig. 5 zeigt, wie die K. B. mittels eines eisernen Ringes *B* an zwei Stangen (*D*) an einem Holzgestell *F* aufgehängt ist.

Die Bombe *A* hängt in dem mit Öl gefüllten Thermostaten *C*; das Öl wird von zwei, durch einen Heissluftmotor in Drehung versetzten Schrauben gerührt. *S* ist eine Stopfbüchse in der Wand des Thermostaten, die von der Stahlkapillare *F* (Fig. 3) durchsetzt wird.

Der aus Kupfer angefertigte Thermostat ruht auf drei schweren Glasflaschen, die auf dem Holzblock *E* stehen. Die Heizung, bzw. das Konstanthalten der Temperatur geschah auf elektrischem Wege mittels einer in dem Öl hängenden Glühlampe. Ein Relais, das den Hauptstrom (220 Volt) der städtischen Zentrale ein- (bzw. aus-) schaltete, wurde mit dem in Fig. 6 gezeichneten Regulator in den Stromlauf einer Batterie eingeschaltet, die aus vier grössern, parallel verbundenen Akku-

mulatoren bestand. Da, wie sich später zeigen wird, die feinere Temperaturregulierung in der K.B. auf anderm Wege ausgeführt wurde, genügte es, das Öl im Thermostaten innerhalb eines Zehntelgrades kon-

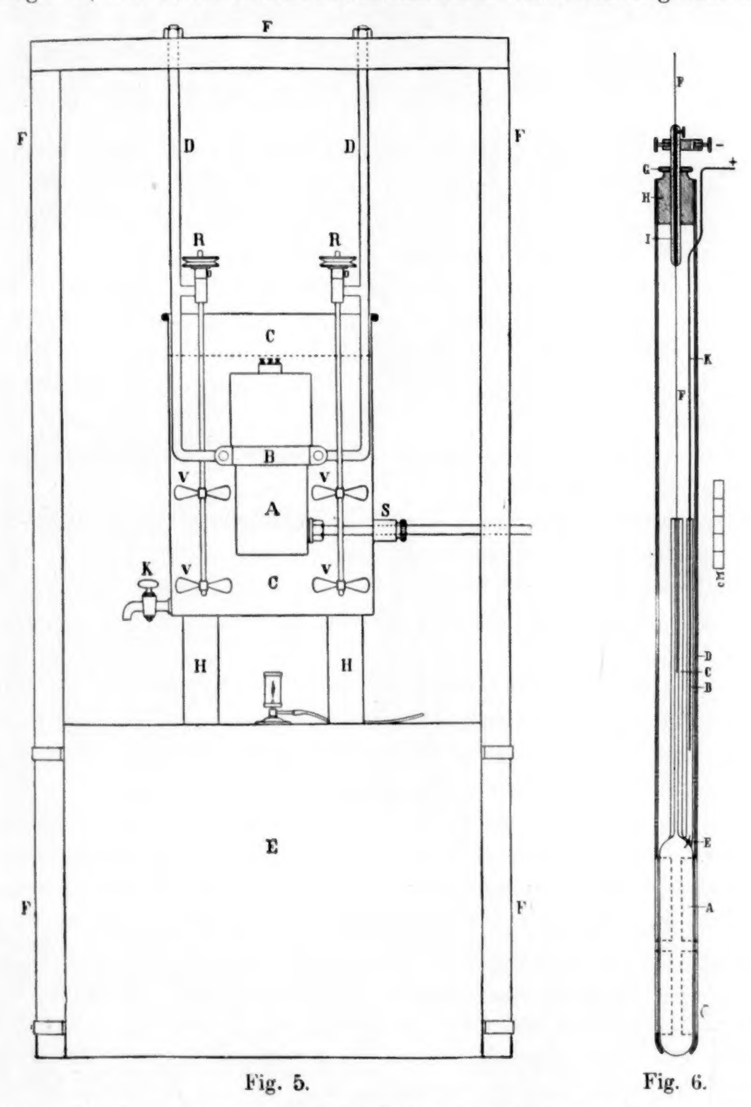


Fig. 5. Fig. 6.

stant zu halten. Dies wurde vollständig erreicht durch Benutzung des in Fig. 6 gezeichneten Apparates.

Das Glasgefäss *A* ist mit Quecksilber gefüllt und an die Glaskapillare *C* angeschmolzen. Bei *E* tritt ein Platindraht durch die Glas-

wand von A. Dieser Draht ist vor Verbiegen geschützt durch die gleichfalls an A angeschmolzene Kapillare B. In C lässt sich ein Platindraht F mit feiner Spitze auf und ab bewegen. Die gröbere Einstellung lässt sich mit der Hand ausführen; die feinere Regulierung bewirkt man mittels der Mikrometerschraube G. Der Kupferdraht K ist stets in dem Quecksilber eingetaucht, das sich in der Kapillare B befindet.

Die obengenannte Akkumulatorenbatterie, die das Relais betätigte, blieb stets, auch in der Nacht, mit der Hauptleitung der Zentrale verbunden, und zwar unter Vorschaltung einer Glühlampe als Widerstand; in dieser Weise blieb die Batterie stets geladen.

Um dem Verschmieren des Quecksilbers in der Kapillare C vorzubeugen, benutzten wir einen Kondensator. Derselbe bestand aus zwei Aluminiumblechen, die in Leitungswasser getaucht waren, das sich in einem Batterieglas befand. F und K wurden mit diesem Kondensator verbunden.

Der Apparat arbeitete während der ganzen Versuchsdauer (einige Monate) ganz vorzüglich.

Das Quecksilbergefäss A, sowie die Kapillaren C und B waren von einem schützenden Metallrohr umgeben, das am untern Ende an mehrern Stellen durchbrochen war, um den direkten Kontakt zwischen der Thermostatenflüssigkeit und dem Glas des Regulators zu ermöglichen.

5. Der elektromagnetische Rührapparat.

21. Im grossen und ganzen ist dieser Apparat derselbe, den Ernst Cohen und L. R. Sinnige zu ihren Versuchen benutzten. Nur wurde derselbe nach verschiedenen Richtungen verbessert, so dass er schliesslich die Form erhielt, die in Fig. 7 in natürlicher Grösse abgebildet ist. Zwei Eisenstäbchen B sind in dem Eisenring A festgeschraubt. Die Stäbchen sind mit isoliertem Kupferdraht (0·4 mm Durchmesser) sechsfach umwickelt. Die Enden dieses Drahtes gehen isoliert durch den Ring A und sind schliesslich an die Kupferstücke B_1 und B_2 gelötet. Leitet man durch den Draht einen elektrischen Strom, so wird der Anker, der sich auf dem Hartgummiring C befindet, angezogen. Da, aus später zu nennenden Gründen, der direkte Kontakt der Eisenstäbe B mit dem Anker zu vermeiden war, wurden in die Enden von B kleine Hartgummispitzen eingeschraubt, gegen die der Anker anschlägt, wenn der Apparat funktioniert.

Der Ring C ist mittels des Scharniers S drehbar mit der Kupferstange D verbunden. Letztere ist ebenfalls in den Ring A eingeschraubt.

Wird nunmehr der Elektromagnet BB intermittierend magnetisch gemacht, so wird C auf und ab gehen. Wie aus der Figur leicht zu ersehen ist, wird SS dementsprechend eine auf und ab gehende Bewegung machen. An dem Punkte, wo SMS den Ring A durchsetzt, ist auf SS ein Seitenstäbchen (in der Figur nicht sichtbar) angebracht, das ein zu tiefes Abfallen von SS verhindert.

In die Öffnung, die sich an dem Ende von SS befindet, lässt sich ein aus Platindraht gefertigtes Gestell (Fig. 8) einhängen, das in später zu beschreibender Weise als Körbchen zur Aufnahme des festen Stoffes benutzt wird, dessen Löslichkeit man bestimmen will.

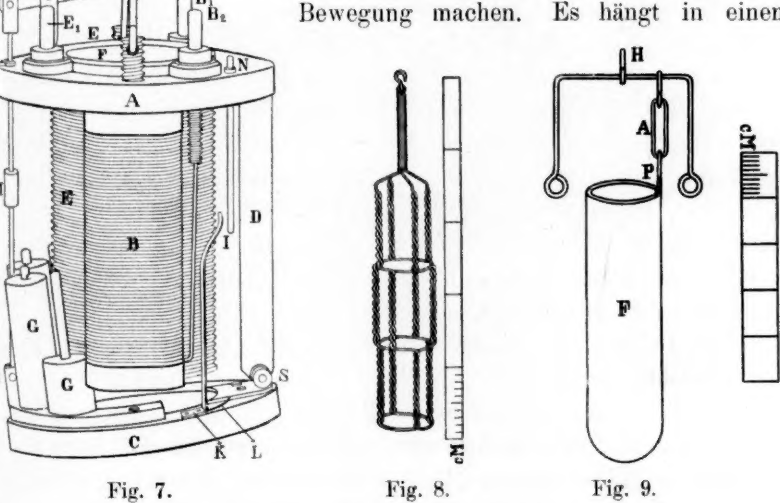


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Wird der Elektromagnet BB intermittierend in Bewegung gehalten, so wird dieses Körbchen eine auf und ab gehende Bewegung machen. Es hängt in einem kleinen Glasgefäss F (Fig. 9), das 1·5 cm Durchmesser hat, und dessen Höhe etwa 5·7 cm beträgt. Dieses Gefäss hängt zwischen den Ringen A und C (Fig. 7). Art und Weise des Aufhängens ergibt sich ohne weiteres aus der Fig. 9. Der Henkel H (Fig. 9) wird mittels eines Seidenfadens an der Unterseite des Deckels der K. B. aufgehängt.

22. Handelt es sich nun darum, die Löslichkeit z. B. von $NaCl$ bei 1000 Atm. Druck und 24·05° zu bestimmen, so verfährt man folgenderweise:

Das Platingestell (Fig. 8) wird mit dünnem Leinen umhüllt, das am obern Ende mittels eines starken Bindfadens fest abgeschnürt wird. Man füllt

das Säckchen mit feingepulvertem Salz, gibt etwas bei Zimmertemperatur gesättigte Chlornatriumlösung zu, um die Luft auszutreiben, und legt dann auf das Salz ein kleines Stück Watte, das mit derselben Lösung getränkt ist. Nunmehr wird auch das untere Ende des Leinensäckchens abgebunden. Die Watte verhindert das Abfallen kleiner Salzteilchen. Wir hängen das Ganze nun mittels eines Platindrahtes an das Ende des Hebels *S S* (Fig. 7) auf.

Das Glasgefäss *F* (Fig. 9) füllt man mit einer bei 24·05° gesättigten Chlornatriumlösung und sorgt dafür, dass das Säckchen völlig in der Lösung untergetaucht ist, wenn sie das Gefäss bis zum Rande füllt. Nunmehr legt man auf die Stifte, die sich auf dem Anker befinden, so viel Gewichte *G*, dass der Apparat beim Betätigen des Elektromagnets regelmässig arbeitet. Dieses Gewicht wird durch einen speziellen Vorversuch ermittelt. Ist das Körbchen mit diesen Gewichten im Gleichgewicht, so genügt bereits ein schwacher Strom, um den Elektromagneten zu betätigen. Man hängt dann den ganzen Apparat mittels des Hakens *H* an einem Seidenfaden auf, der sich an der Unterseite des Deckels K. B. befindet; dieser Faden soll gerade so lang sein, dass der Rührapparat frei schwebt, ohne mit dem Boden des Hohlraumes der K. B. in Berührung zu kommen. Nunmehr lötet man die Enden B_1 und B_2 mittels biegsamer Kupferdrähte an schwerere Drähte, die ein für allemal mit den Polschrauben D' und P' in Verbindung stehen. In derselben Weise werden E' und E an C' und E' gelötet. (Der Zweck der letzten Verbindungen wird sogleich erörtert werden.)

Den Deckel der Bombe mit angelötetem Schüttelapparat bringt man vorsichtig in die K. B. Durch die Schrauben *D* und *P* führt man den Rührstrom zu, der von einer Batterie von sechs Akkumulatoren geliefert wird. Diese besteht aus zwei Gruppen von je drei parallel geschalteten Akkumulatoren (15 Ampèrestunden). Bei dieser Schaltung wurde eine sehr konstante Stromstärke erhalten. In den Stromlauf schalteten wir ferner ein Westonsches Voltmeter, das 0·06 Volt direkt abzulesen gestattete, einen technischen Rheostaten, ein technisches Ampèremeter, den sogleich zu beschreibenden Unterbrecher, sowie zur feinern Regulierung der Stromstärke einen Manganindraht mit Schleifkontakt. Der Draht war auf einer in mm geteilten Skala ausgespannt. Mittels dieser Vorrichtung war es möglich, die Schwankungen der Stärke des Stromes, der den Elektromagnet betätigte, innerhalb sehr enger Grenzen zu halten, und damit auch die Temperatur in der K. B. während des Versuches. Es gelang uns denn auch, bei etwa 25° die Temperaturschwankungen auf 0·05° zu beschränken.

Die Akkumulatorenbatterie wurde während der Nacht mittels des Hauptstromes der städtischen Zentrale (unter Vorschaltung einer Glühlampe) aufgeladen.

6. Der Unterbrecher.

23. Die intermittierende Stromunterbrechung wurde mittels des in Fig. 10 abgebildeten Apparates erhalten.

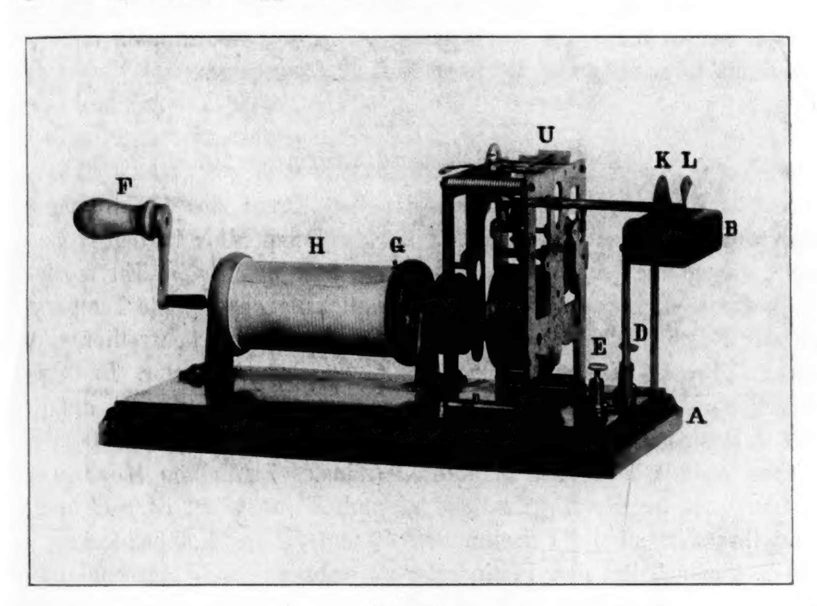


Fig. 10.

Zwei Platinscheiben K und L werden von dem Uhrwerk $H\,G\,U$ in Drehung versetzt. Sie rotieren in zwei mit Quecksilber gefüllten Rinnen, die in dem Holzblock B ausgeschnitten sind. Die Rinnen stehen in Verbindung mit den Polschrauben D und E, die gleichfalls in den Stromlauf des Elektromagnets geschaltet sind. Wird die kleine Kupferstange U, die den Windflügel des Uhrwerkes arretiert, in die Höhe gezogen, so rotieren K und L in den Rinnen. Die Oberfläche von L ist $^1/_3$ derjenigen von K. Ist L aus der Rinne herausgetreten, so ist der Strom unterbrochen, während er geschlossen ist, wenn L sich in dem Quecksilber befindet.

Das Uhrwerk wurde in Bewegung gehalten mittels flacher Bleigewichte, die an einer biegsamen Kupferschnur aufgehängt waren. Die Schnur, die aus einer Anzahl von dünnen geflochtenen Kupferdrähten

mit Hanfkern besteht, soll sehr weich sein, da andernfalls der Gang des Uhrwerks ein unregelmässiger wird. Sie läuft über Rollen, die auf Fahrradkugelachsen montiert, und deren Lager in die Decke des Zimmers eingeschraubt sind. Indem man die Anzahl der aufgelegten Gewichte ändert, gelingt es, jede beliebige Rotationsgeschwindigkeit von K und L und damit eine beliebige Anzahl Unterbrechungen pro Minute zu erhalten. Tritt L z. B. 40 mal pro Minute in die Rinne ein, so wird das Platinkörbchen 2400 mal pro Stunde in der Flüssigkeit auf und ab bewegt werden. Da die meisten Versuche 3—8 Stunden dauerten, ist somit für genügende Rührung aufs beste gesorgt.

7. Das Widerstandsthermometer.

24. Durch den Rührstrom, der den Draht des Elektromagnets durchfliesst, wird Wärme erzeugt, die die Temperatur in der K. B. erhöht. Es genügt somit nicht, die Temperatur des Öls im Thermostaten zu bestimmen, sondern es ist unumgänglich notwendig, die Temperatur in der Bombe während des Versuchs fortlaufend zu kontrollieren. Zu diesem Zwecke benutzten wir ein Widerstandsthermometer. In unserm Rührapparat (Fig. 7) befindet sich ein Hartgummizylinder E, auf dem ein Schraubengewinde eingeschnitten ist. Hierin liegt ein 0·03 mm dicker, etwa 2 m langer Platindraht (reinstes Platin von Heraeus in Hanau), der an die Kupferstücke E und E' angelötet ist. E und E' sind ihrerseits an die Polschrauben C_1 und E_1 des Bombendeckels gelötet. Man schaltet den Platindraht als unbekannten Widerstand in die Wheatstonesche Brückenkombination ein. Als bekannte Widerstände benutzten wir zwei von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg kontrollierte Drahtrollen von je 100 Ω, während ein Widerstandssatz von Hartmann und Braun in Frankfurt a. M., der gleichfalls von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war, als vierter Widerstand funktionierte.

Ein nach Julius erschütterungsfrei aufgehängtes Spiegelgalvanometer nach Desprez-d'Arsonval wurde als Nullinstrument benutzt. Das Galvanometer wurde mit einem Fernrohr und geteilter Skala abgelesen. Eine Differenz von 0·1 Ω in der Bank entsprach einem Ausschlag von 8 Teilstrichen der Skala, so dass tatsächlich Temperaturdifferenzen von 0·01° bequem abgelesen werden konnten, da eine Änderung von 0·1 Ω in der Bank einer Temperaturänderung von 0·1° entsprach. Da die Berührung der Pole des Elektromagnets mit dem Anker des Rührapparates zu Störungen führte bei der Widerstands-

bestimmung des Thermometers, wurde der Kontakt vermieden durch Anbringen der Hartgummispitzen, von denen oben (S. 268) die Rede war.

Das Eichen des Widerstandsthermometers.

25. Da wir unser Thermometer nicht allein bei wechselnden Temperaturen, sondern auch bei wechselnden Drucken benutzten, und der Widerstand eines Metalldrahtes, ceteris paribus, auch eine Druckfunktion ist[1]), war das Thermometer auch für die zu verwendenden Drucke zu eichen. Ehe wir zum Eichen schritten, älterten wir das Thermometer, indem wir es während 10 Tagen und Nächten in einem Ölbade einer Temperatur (50°) aussetzten, die höher lag als die, bei der es später benutzt werden sollte.

Die Eichung (Februar 1910) lieferte das nachstehend verzeichnete Resultat, (Tabellen 2—6), wobei zu bemerken ist, dass sämtliche bei unserer Untersuchung benutzten Quecksilberthermometer verglichen waren mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Normalthermometer, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht war.

Tabelle 2.

	Widerstand in Ω	Atmosphären	Temp.
2 Uhr 55 Min.	275·00	1	25·0°
3 „ 7 „	275·00	1	25·0
4 „ 15 „	275·00	1	25·0
7 „ 10 „	275·00	1	25·0
10 „ 30 „	275·00	1	25·0
12 „ 30 „	275·00	1	25·0

Tabelle 3.

	Widerstand in Ω	Atmosphären	Temp.
5 Uhr	269·20	1	19·0°
Nach 17 Stunden	269·20	1	19·0

Die Eichung für den Druck lieferte die Resultate, die in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

	Widerstand in Ω	Atmosphären	Temp.
11 Uhr 0 Min.	274·75	500	25·0°
11 „ 15 „	274·75	500	25·0
11 „ 30 „	274·75	500	25·0
12 „ 0 „	274·75	500	25·0

[1]) Lisell, Om tryckets inflytande på det elektriska Ledningsmotståndet hos metaller samt en ny method att mäta höga Tryck. Upsala 1902.

Tabelle 5.

	Widerstand in Ω	Atmosphären	Temp.
1 Uhr 10 Min.	274·50	1000	25·0°
1 „ 20 „	274·50	1000	25·0
1 „ 40 „	274·50	1000	25·0
2 „ 0 „	274·50	1000	25·0
2 „ 15 „	274·50	1000	25·0

Tabelle 6.

	Widerstand in Ω	Atmosphären	Temp.
12 Uhr 30 Min.	268·50	1500	19·00°
12 „ 45 „	268·50	1500	19·00
1 „ 0 „	268·45	1500	19·00
1 „ 15 „	268·45	1500	19·00
1 „ 30 „	268·45	1500	19·00
2 „ 0 „	268·45	1500	19·00
2 „ 15 „	268·45	1500	19·00

Nach dem Ablassen des Druckes wurde gefunden:

8 Uhr 15 Min.	269·20 Ω	bei 1 Atm. Druck (19·0°)
11 „ 15 „	269·20 „	

Es werde bereits jetzt darauf hingewiesen, dass wir das Thermometer nach Abschluss unserer Untersuchungen wieder unter den nämlichen Verhältnissen geeicht haben. Wir fanden dann (April 1910):

Widerstand in Ω	Druck in Atm.	Temperatur
269·20	1	19·0°
268·45	1500	19·0°

Wir fanden (in Übereinstimmung mit Lisell), dass die Abnahme des Widerstandes der Druckzunahme proportional ist. Ebenfalls ergab sich, dass der Draht nach dem Ablassen des Druckes seinen ursprünglichen Widerstand wieder sehr schnell erreicht hatte.

8. Der Detektor.

26. Zu unsern Vorversuchen benutzten wir ein ziemlich flüssiges Öl; das Anschlagen des Ankers des Rührapparats an die Pole *BB* (Fig. 7) war durch das Öl des Thermostaten hindurch hörbar, wenn man das Ohr an die Wand desselben legte. In dieser Weise waren wir imstande, uns stets davon zu überzeugen, ob der Rührapparat in der K. B. richtig funktionierte. Als wir aber nunmehr, um ein besseres Schliessen zu erreichen, ein weniger flüssiges Öl benutzten, war es nicht mehr möglich, das Anschlagen zu hören, und entfiel uns damit jede Kontrolle auf den richtigen Gang des Versuchs.

Diese Schwierigkeit wurde folgenderweise behoben: Wir brachten in den Rührapparat (Fig. 7) den federnden Kontakt *NIK*; wird der Anker von dem Elektromagneten angezogen, so wird bei *I* Kontakt gemacht. *NIK* schalteten wir in den Stromlauf eines Akkumulators. In diesem Lauf befand sich ausserdem ein Milliampèremeter, das als Detektor funktionierte, sowie eine kleine Drahtrolle aus Manganindraht, um den Strom auf wenige Milliampère abzuschwächen.

Wird der Anker des Elektromagnets angezogen, so zeigt das Milliampèremeter einen Ausschlag; fällt der Anker aber, so fällt die Nadel des Milliampèremeters auf Null zurück.

Jede Störung lässt sich somit sofort mittels des Milliampèremeters entdecken.

Was nun die Stromläufe betrifft, die noch in unserm Rührapparat angetroffen werden, sei folgendes bemerkt:

N ist von *A* isoliert; *IK* steht mittels des Kupferdrahtes *L* mit dem Scharnier *S* und der Stange *D* in Verbindung, so dass auch *B* in dem Stromlauf des Detektors liegt. *N* ist mit *E* metallisch verbunden. Um Kurzschluss zu vermeiden, war es ferner nötig, *SMS* an irgend einer Stelle isolierend zu unterbrechen. Zu diesem Zwecke ist das kleine Hartgummistück *H* eingeschaltet. Dass der Strom, der den Detektor betätigt, nur äusserst schwach sein soll, leuchtet ohne weiteres ein; würde man ihn stärker nehmen, so wäre hiermit eine neue, unerwünschte Wärmequelle in der K. B. geschaffen.

Der Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit des Chlornatriums.

A. Allgemeines.

27. Die Bestimmungen wurden bei 24·05° und bei Drucken von 1, 1000, bzw. 1500 Atm. ausgeführt. Die so gefundenen Werte wurden graphisch und analytisch zur Konstruktion einer Kurve benutzt, die die Löslichkeit als Funktion des Drucks darstellt. Zur Kontrolle wurden dann noch bei einigen zwischenliegenden Drucken (250, bzw. 500 Atm.) neue Bestimmungen ausgeführt.

Da genaue Bestimmungen bisher auf diesem Gebiete nicht vorliegen, so haben wir in dieser Untersuchung nur bei einer Temperatur gearbeitet. Zur Erlangung eines vollständigen Bildes der *P-T-X*-Diagramme wird man später auch bei andern Temperaturen Bestimmungen auszuführen haben. Wie sich ferner ergeben wird, haben wir neben Chlornatrium auch Mannit in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, während als Lösungsmittel Wasser benutzt wurde.

Da aus mehrern Gründen, auf die später zurückzukommen ist, gerade auch nichtwässerige Lösungen von Nichtelektrolyten grosses Interesse bieten, so beabsichtigen wir, auch solche Lösungen später zu untersuchen. Dann wird aber eine Abänderung des beschriebenen Versuchsverfahrens erfordert werden.

Chlornatrium wählten wir in erster Linie als Versuchsobjekt, weil dieses Salz bekanntlich einen äusserst geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit aufweist, und die Schwankungen der Temperatur in der K. B. (die wir ja übrigens innerhalb 0·05° halten konnten) keinen messbaren Einfluss auf unsere Werte ausüben könnten. Ferner lassen die Lösungen des Chlornatriums sich sehr genau analysieren.

Mannit wählten wir als Nichtelektrolyten mit nicht zu grossem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit; wir fanden, dass auch dieser Stoff sich genau in wässeriger Lösung bestimmen lässt.

B. Die Löslichkeitsbestimmungen des Chlornatriums.

1. Reindarstellung des Präparats.

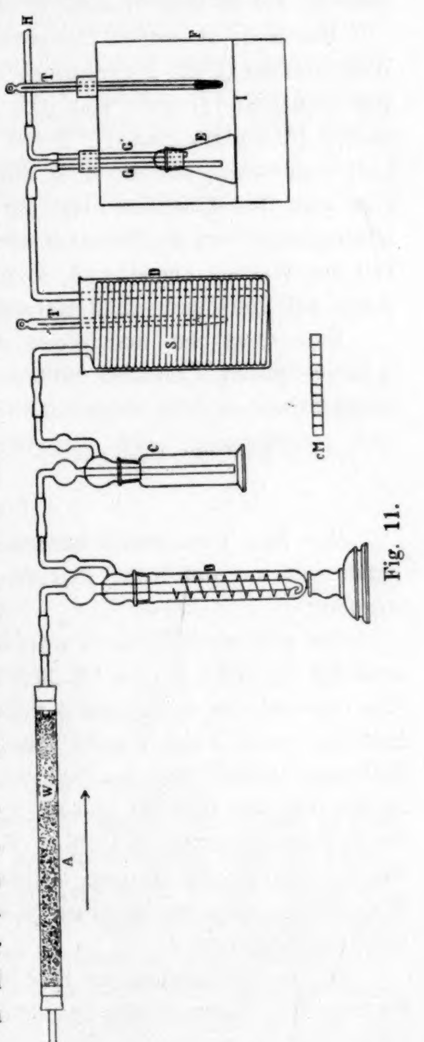
28. Eine grössere Menge eines geschmolzenen Präparats von Kahlbaum (Berlin) wurde bis zur Sättigung in Wasser aufgelöst. In diese Lösung leiteten wir reinsten Chlorwasserstoff, der durch Eintröpfeln von reiner Schwefelsäure in reine Salzsäure in bekannter Weise hergestellt war. Zwischen dem Gasentwicklungsapparate und dem Gefäss, das die Lösung enthielt, war eine leere Gaswaschflasche eingeschaltet, um zu vermeiden, dass die aufspritzende Säuremischung in die Lösung geriet. Das ausgefällte, feingepulverte Salz wurde auf einem Buchnerschen Filter scharf abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser mit Kongorot nicht mehr reagierte. Sodann wurde das Salz getrocknet, im Tiegel auf freier Flamme erhitzt und zu den Versuchen verwendet.

2. Die Analyse der gesättigten Lösungen.

29. Es würde auf der Hand gelegen haben, die Analyse der gesättigten Lösungen nach der bekannten Gay-Lussac-Stas-Mulderschen Methode auszuführen, wie sie in der Münzpraxis in Gebrauch ist, um so mehr, als uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn C. Hoitsema, des Münzmeisters der hiesigen Reichsmünze, die Hilfsmittel derselben freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Wir haben dennoch davon absehen zu müssen geglaubt, da die Versuchsfehler grösser sind als die kleinsten Mengen *NaCl*, die sich nach der genannten Methode noch mit Sicherheit bestimmen lassen. Ausserdem

aber hätte der Transport unserer Lösungen zur Münze zu neuen Fehlern Anlass geben können.

Es würde uns zu weit führen, die verschiedenen Analysenmethoden die von andern Autoren bei der Löslichkeitsbestimmung des Chlornatriums benutzt wurden, einer Besprechung, bzw. Kritik zu unterwerfen.


Fig. 11.

30. Im voraus sei bemerkt, dass unsere Gewichte (platinierter Gewichtssatz von Ruprecht in Wien) sorgfältigst kontrolliert waren. Die benutze Wage (kurzarmig, geliefert von Beckers Sons in Rotterdam) gestattete bis auf 0·1 mg zu wägen. Auch sie war zuvor in bekannter Weise untersucht worden.

31. Moeller[1]), der wie seine Vorgänger die Löslichkeit bestimmte, indem er durch Abdampfen und nachfolgendes Erhitzen das Wasser aus einer gewogenen Menge gesättigter Lösung entfernte, war der erste, der darauf hinwies, dass sich aus Chlornatrium die letzten Spuren Wasser nur sehr schwierig entfernen lassen. Dementsprechend erwärmte er zunächst auf 300°, sodann bis zur schwachen Rotglühhitze.

32. Auch Andreae[2]), dem wir äusserst genaue Bestimmungen verdanken, teilt mit, dass sich die letzten Spuren Wasser nur bei Rotglühhitze entfernen lassen. Wir kamen zu demselben Ergebnis und verfuhren deshalb folgendermassen (Fig. 11):

33. Die gesättigte Lösung wird in ein 50 ccm fassendes Kölbchen aus Jenaglas gegeben, das mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel ver-

[1]) Pogg. Ann. **117,** 392 (1862).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **29,** 466 (1884).

schlossen wird. Durch den Stöpsel gehen zwei darin eingeschmolzene Glasrohre. *G* reicht bis nahe an die Oberfläche der Salzlösung, während *G'* etwas unterhalb des Stöpsels endet. Man saugt nun mittels einer Wasserstrahlluftpumpe staubfreie, trockene, warme Luft durch das Kölbchen *E*, das in dem kleinen Trockenkasten *F* steht.

Das Rohr *A* enthält Baumwolle und steht in Verbindung mit der Waschflasche *B*, die konzentrierte Schwefelsäure enthält. In das Becherglas (Jenaglas) *D* gibt man Öl, das auf 150° erhitzt wird. In der Spirale (Kompositionsrohr), deren Länge etwa $6^1/_2$ m beträgt, wird die Luft angewärmt, ehe sie über die Salzlösung streicht. Im Anfang erhitzt man den Trockenapparat auf etwa 100° (nicht höher!), damit die Lösung nicht auf die Rohre *G* und *G'* verspritzt wird. Ist der grössere Teil des Wassers abgedampft, so erhöht man die Temperatur des Kölbchens auf 250° und erhält sie während zweier Stunden darauf.

Dass diese Art und Weise des Erhitzens nicht genügt, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, ergab sich aus zwei Vorversuchen. Einer davon sei hier mitgeteilt:

Gewicht Kölbchen + trockenes $NaCl$	**28·4724** g,
„ „	27·1294 g.

Das Salz entstammte unserer Vorratsflasche des gereinigten Präparats; es war auf freier Flamme bis zum konstanten Gewicht erhitzt worden.

Das getrocknete Salz wurde in etwas Wasser gelöst und nunmehr zunächst bei 100°, sodann bei 200° in dem Apparat Fig. 11 eingetrocknet. Das Gewicht des Kölbchens + Salz war nun 28·4754 g. Das Salz enthält also noch 3 mg Wasser, die sich durch Erhitzen auf 200° nicht entfernen lassen. Nachdem wir während einer Stunde auf 300° erhitzt hatten, war das Gewicht 28·4738 g, nach fünf Minuten Erhitzen auf der freien Bunsenflamme 28·4728 g. Nachdem nochmals auf freier Bunsenflamme während 30 Minuten erhitzt worden war, fanden wir **28·4724** g. Ein zweiter, ganz in derselben Weise ausgeführter Versuch lieferte das nämliche Ergebnis.

34. Im Vorbeigehen sei hier etwas über das sogenannte Dekrepitieren des Chlornatriums mitgeteilt. Während manche Autoren das beim Erhitzen eintretende Dekrepitieren der Tatsache zuschreiben, dass die letzten Spuren eingeschlossenen Wassers ausgetrieben werden, sind andere der Meinung, dass es sich hier um ein Geräusch handle, das das Zerbrechen der Kristalle begleitet. Wir schliessen uns der letzten Auffassung an, da wir das Geräusch häufig hörten, wenn wir das Salz

zum zweiten Male auf freier Flamme erhitzten, ohne dass noch eine Gewichtsabnahme eintrat.

Aus dem soeben Mitgeteilten ergibt sich zur Genüge, dass man ganz besondere Fürsorge zu nehmen hat, falls es sich um exakte Löslichkeitsbestimmungen handelt. So mussten denn auch die Bestimmungen von Berkeley[1]), der nur bis 170° erhitzte, zu hohe Zahlenwerte liefern. Er fand z. B. für die Löslichkeit des Chlornatriums (g $NaCl$ auf 100 g Wasser) **35·84** bei 19·2°, während die sehr genauen Bestimmungen von Andreae für diese Temperatur den Wert **35·76** liefern, nach der von diesem Autor gegebenen Formel:

$$S = 35{\cdot}63 + 0{\cdot}007899\,(t-4) + 0{\cdot}0003113\,(t-4)^2.$$

S ist hierin die Anzahl g $NaCl$, die bei der Temperatur t in 100 g Wasser vorhanden sind.

Die Differenz beträgt etwa 0·1°/₀, während es möglich ist, eine grössere Genauigkeit zu erzielen.

Auch Raupenstrauch[2]), der bis 200° erhitzte, musste zu hohe Zahlen erhalten; dennoch fällt die Differenz zwischen seinen Zahlen und denen von Andreae kaum ausserhalb der Versuchsfehler, wie Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Löslichkeit von Chlornatrium[3]).

Temperatur	*Raupenstrauch*	*Andreae*
10°	35·684	35·695
20	35·853	35·825
30	36·079	36·03
40	36·361	36·32
50	36·699	36·67
70	37·541	37·51

Die Zahlen bedeuten g $NaCl$ auf 100 g Wasser.

Andreae, der, wie bereits mitgeteilt wurde, die letzten Spuren Wasser durch Erhitzen auf schwache Rotglut entfernte, fand bei 24·05° als Löslichkeitszahl **35·91** (aus der oben gegebenen Formel berechnet), während wir bei dieser Temperatur **35·90**, bzw. **35·89** fanden. Was uns indes in Andreaes Untersuchung wundert, ist die Tatsache, dass er nichts darüber mitteilt, ob das von ihm verwendete Kölbchen nach dem Abdampfen des Wassers nicht eine Gewichtsabnahme gezeigt hat, während bei seinen Versuchen das Kölbchen zwei Stunden in Wasser

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. A, **203**, 189 (1904).

[2]) Monatsschr. f. Chemie **6**, 570 (1885).

[3]) Die drei Dezimalen werden von den genannten Autoren mitgeteilt.

von 95° gestanden hatte. Wir fanden nämlich, dass selbst Jenaglaskölbchen von 50 ccm, die während der Nacht in Wasser von 100° standen, nicht weniger als 10 mg an Gewicht verloren hatten.

3. Die Darstellung der gesättigten Lösungen.

35. Obwohl wir zur Darstellung der bei 1 Atm. gesättigten Lösung einen gewöhnlichen Schüttelthermostaten hätten verwenden können, so haben wir es dennoch vorgezogen, auch bei diesem Drucke das Lösungsgleichgewicht in der K. B. mittels des elektromagnetischen Apparats zu erreichen, um dadurch einen bessern Anschluss an die weitern Versuche und eine Kontrolle auf das richtige Funktionieren des Apparats zu haben.

Die Vorbereitung der Versuche ist bereits oben ausführlich besprochen worden. Hier sei nur noch bemerkt, dass einer der Zuleitungsdrähte des Detektors mit einer der Polschrauben des Rührstroms, der andere mit einer Polschraube des Widerstandsthermometers verbunden wurde. Sofort nach dem Einschalten des Rührstroms gibt der Detektor an, dass der Rührapparat richtig funktioniert. Dieser wurde während mehrerer Stunden im Gang gehalten.

Jede Viertelstunde notierten wir:

1. die Zahl der Stromunterbrechungen pro Minute,

2. den Widerstand (in Ω) des Widerstandsthermometers,

3. den Stand des Westonschen Voltmeters, um uns davon zu überzeugen, dass die E. K. unserer Stromquelle konstant blieb,

4. die Temperatur des Thermostaten, die, wie Vorversuche gezeigt hatten, etwa 6° tiefer sein musste, als die Temperatur in der K. B.

Das Notieren dieser Werte bietet den Vorteil, dass man bei etwaigen unerwünschten Schwankungen der Temperatur in der K. B., deren Ursache sofort entfernen konnte. Wie die nachstehende Tabelle (Tabelle 8) zeigt, fiel die Spannung unserer Batterie in der letzten Stunde (nach vier Stunden) um ein geringes. Um ein Fallen der Temperatur in der K. B. zu vermeiden, wurde dann die Stromstärke mittels des Schleifkontakts (vgl. S. 270) reguliert, so dass sie wieder auf 1·2 Amp. stieg. Wir arbeiteten bei allen Versuchen mit dieser Intensität. Da beim Chlornatrium 1° Temperaturunterschied einer Löslichkeitsänderung von etwa 0·02% entspricht, und die Genauigkeit unserer Analyse etwa 0·03% betrug, so leuchtet es ohne weiteres ein, dass Schwankungen von 0·15°, die wir bei diesen Versuchen zuliessen, ohne Belang sind.

a. Bestimmungen bei 1 Atmosphäre.

36. Tabelle 8 zeigt den Gang eines Versuches, der bei 1 Atm. ausgeführt wurde.

Tabelle 8.

Druck 1 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 45 Min.	32	275·00	6·18—6·30	19·00
10 „ 0 „	32	275·00	6·18—6·30	19·00
10 „ 15 „	31	275·00	6·18—6·30	19·00
10 „ 30 „	34	275·05	6·18—6·30	19·02
10 „ 45 „	31	275·00	6·18—6·30	18·98
11 „ 0 „	31	275·00	6·18—6.30	19·01
11 „ 15 „	32	274·95	6·18—6·30	19·00
11 „ 30 „	31	274·90	6·18—6·30	19·00
11 „ 45 „	32	274·90	6·18—6·30	19·00
12 „ 0 „	31	274·90	6·18—6·30	19·00
12 „ 15 „	31	274·90	6·18—6·30	19·00
12 „ 30 „	31	274·95	6·18—6·30	19·01
12 „ 45 „	31	274·95	6·18—6·30	19·00
1 „ 0 „	32	274·95	6·18—6·30	19·00
1 „ 15 „	32	274·95	6·18—6·30	19·00
1 „ 30 „	32	274·95	6·15—6·27	18·99
1 „ 45 „	31	274·95	6·15—6·27	19·00
2 „ 0 „	31	274·95	6·15—6·27	18·99
2 „ 15 „	32	275·00	6·15—6·27	19·00
2 „ 30 „	31	275·00	6·12—6·24	19·00

Wie später bei den Bestimmungen für Mannit ausführlich dargelegt werden wird, entspricht der Widerstand von **275·0 Ω** unsers Thermometers der Temperatur **24·05°** der Chlornatriumlösung.

Nach 5 Stunden wurde das Rühren unterbrochen; man schaltet die Zuleitungsdrähte des Thermometers, des Detektors und zuletzt auch die des Rührstroms ab, öffnet die Bombe und entfernt den Rührapparat und lötet ihn so schnell wie möglich ab. Mittels einer Pinzette wird der Haken *P* (Fig. 9) aus der Öse *A* ausgehakt. In dem Gefässe *F* schwimmt auf der gesättigten Salzlösung eine dünne Schicht Öl, da der Rührapparat ja ganz unter Öl gehangen hat.

Durch Benutzung der Pipette, die in Fig. 12 abgebildet ist, gelang es uns, die gesättigte Lösung vollständig ölfrei zur Analyse vorzubereiten.

Die Pipette *A* hat am untern Ende einen Schliff *D*. Über diesen greift der glockenförmige Teil *C* der Glasstange *C*. In *D* bringt man einen kleinen Baumwollebausch. Man schiebt *C* über *D* und taucht die Pipette durch die Ölschicht hindurch in die gesättigte Lösung. Nunmehr zieht man *B* in die Höhe, so dass *D* frei kommt, und saugt

bei E an einem dort angeschlossenen Gummischlauch. In dieser Weise tritt die Lösung vollständig ölfrei in die Pipette. Ist A fast gefüllt, so schliesst man D wieder und zieht die Pipette aus der Lösung heraus. Man wischt den untern Teil der Pipette mit etwas Äther ab, dreht sie um, öffnet D, schaltet dort den Gummischlauch an und bläst die Lösung heraus, die bei E in das Kölbchen E (Fig. 11) läuft. Man schliesst das Kölbchen sofort mittels eines eingeschlossenen Glasstopfens und wägt. Überlegt man, dass die zu analysierenden Lösungen bei 1 Atm. Druck übersättigt sind, falls bei höherm Druck die Löslichkeit zunimmt, so leuchtet es ein, dass die beschriebenen Manipulationen schnell ausgeführt werden müssen, wenn man einer Verschiebung des bei hohem Drucke erreichten Lösungsgleichgewichtes vorbeugen will. Indem wir alles gut vorbereiteten, dauerten die beschriebenen Handgriffe bis zum Wägen **nicht länger** als **4 Minuten.**

Fig. 12.

Nach dem Wägen wurde die Lösung in der unter 2. beschriebenen Weise analysiert. So wurde z. B. bei 1 Atm. Druck gefunden:

Gewicht Kölbchen + Lösung	33·2680 g
„ „	27·1294 g
Gewicht Lösung	6·1386 g

Nach dem Erhitzen bis zum konstanten Gewicht:

Gewicht Kölbchen + $NaCl$	28·7506 g
„ „	27·1294 g
Gewicht $NaCl$	1·6212 g

Somit:

Gewicht Lösung	6·1386 g
„ $NaCl$	1·6212 g
Gewicht Wasser	4·5174 g

In 100 g Wasser sind also aufgelöst:

35·89 g $NaCl$ bei **24·05**°.

Ein zweiter Versuch (vgl. Tabelle 8a) wurde bei 3 Stunden Schüttelzeit ausgeführt. Es wurde gefunden:

Tabelle 8a.

Druck 1 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 45 Min.	33	274·95	6·21—6·33	19·00
10 „ 0 „	32	274·95	6·21—6·33	19·00
10 „ 15 „	33	275·10	6·21—6·33	19·02
10 „ 30 „	33	275·00	6·21—6·33	19·02
10 „ 45 „	33	275·00	6·21—6·33	19·02
11 „ 0 „	33	275·00	6·21—6·33	19·00
11 „ 15 „	31	275·00	6·21—6·33	19·02
11 „ 30 „	33	275·10	6·21—6·33	19·00
11 „ 45 „	33	275·10	6·18—6·30	19·01
12 „ 0 „	33	275·00	6·18—6·30	19·00
12 „ 15 „	33	275·05	6·18—6·30	19·00
12 „ 30 „	32	275·10	6·18—6·30	19·00
12 „ 45 „	—	275·10	—	—

Da diese kürzere Versuchszeit eine etwas höhere Zahl liefert, als die nach fünf Stunden gefundene, ist sie als genügend zu betrachten.

b. Bestimmungen bei 1000 Atm.

37. Diese Versuche, die ganz in derselben Weise wie die oben beschriebenen ausgeführt wurden, geben Anlass zu folgenden Bemerkungen: Infolge des Zusammendrückens des Öls in der K. B. tritt zu Anfang des Versuchs eine Temperaturerhöhung von etwa 8 bis 10 Grad ein. Wir schalteten deshalb den Rührstrom erst dann ein, wenn diese Kompressionswärme verschwunden war. Durch einen Vorversuch hatten wir die Anzahl der Gewichte kennen gelernt, die auf den Rührapparat gesetzt werden mussten. Ist die Belastung zu gross, so wird der Anker nicht angezogen, ist sie zu gering, so fällt er nicht ab. Der Gang des Versuches wird durch die Zahlenwerte der Tabelle 9 beschrieben.

Tabelle 9.

Druck 1000 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 0 Min.	30	274·40	6·18—6·30	19·00
10 „ 15 „	30	274·45	6·18—6·30	19·00
10 „ 30 „	30	274·50	6·18—6·30	19·00
10 „ 45 „	30	274·55	6·18—6·30	18·96
11 „ 0 „	30	274·55	6·18—6·30	19·00
11 „ 15 „	30	274.50	6·18—6·30	19·00
11 „ 30 „	30	274·50	6·18—6·30	19·00

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 45 Min.	30	274·55	6·18—6·30	19·00
12 „ 0 „	30	274·55	6·18—6·30	19·00
12 „ 15 „	30	274·55	6·18—6·30	19·00
12 „ 30 „	30	274·55	6·18—6·30	19·00
12 „ 45 „	30	274·55	6·18—6·30	19·00
1 „ 0 „	31	274·55	6·18—6·30	19·00
1 „ 15 „	30	274·50	6·18—6·30	19·00
1 „ 30 „	30	274·50	6·18—6·30	19·00
1 „ 45 „	31	274·50	6·18—6·30	19·00
2 „ 0 „	30	374·50	6·18—6·30	19·00
2 „ 15 „	31	274·50	6·18—6·30	19·00
2 „ 30 „	34	274·50	6·18—6·30	19·03
2 „ 45 „	36	274·50	6·15—6·27	19·00
3 „ 0 „	35	274·50	6·15—6·27	19·00
3 „ 15 „	—	274·50	—	—

Den Gang des zweiten Versuchs belegt Tabelle 9a.

Tabelle 9a.

Druck 1000 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 30 Min.	30	274·45	6·21—6·33	19·00
9 „ 45 „	28	274·50	6·21—6·33	19·00
10 „ 0 „	30	274·55	6·21—6·33	19·02
10 „ 15 „	30	274·50	6·21—6·33	19·04
10 „ 30 „	33	274·50	6·21—6·33	19·05
10 „ 45 „	36	274·50	6·21—6·33	19·01
11 „ 0 „	34	274·50	6·21—6·33	19·00
11 „ 15 „	36	274·45	6·21—6·33	19·06
11 „ 30 „	34	274·45	6·21—6·33	19·05
11 „ 45 „	36	274·40	6·21—6·33	19·01
12 „ 0 „	36	274·50	6·21—6·33	19·02
12 „ 15 „	38	274·50	6·21—6·33	19·02
12 „ 30 „	37	274·60	6·18—6·30	19·00
12 „ 45 „	37	274·50	6·18—6·30	19·02
1 „ 0 „	35	274·55	6·18—6·30	19·04
1 „ 15 „	35	274·50	6·18—6·30	19·05
1 „ 30 „	35	274·60	6·18—6·30	19·07
1 „ 45 „	36	274·50	6·18—6·30	19·08
2 „ 0 „	—	—	—	—
2 „ 15 „	35	274·55	6·18—6·30	19·12
2 „ 30 „	34	274·50	6·18—6·30	19·09
2 „ 45 „	34	274·50	6·15—6·27	19·00
3 „ 0 „	36	274·50	6·15—6·27	19·00

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
3 Uhr 15 Min.	34	274·50	6·15—6·27	19·00
3 „ 30 „	36	274·50	6·15—6·27	19·02
3 „ 45 „	35	274·50	6·15—6·27	19·02
4 „ 0 „	35	274·50	6·15—6·27	19·01
4 „ 15 „	34	274·55	6·15—6·27	19·00
4 „ 30 „	—	—	—	—

Nach dem Rühren wurde zunächst der Rührstrom ausgeschaltet und erst dann der Druck abgelassen. Wir wählten diese Reihenfolge, weil die Möglichkeit vorlag, dass die Übersättigung, die bei 1 Atm. Druck in der bei 1000 Atm. gesättigten Lösung herrscht, durch Rühren ausgelöst werden könnte. Ferner verfuhren wir ganz in derselben Weise wie bei den Versuchen unter 1 Atm. Druck. Beim Aufsaugen der übersättigten Lösung in die Pipette und den nachfolgenden Manipulationen blieb die Lösung vollständig klar.

Die erste Bestimmung (5 Stunden Rührzeit) bei 1000 Atm. ergab

37·01 % bei **24·05**°.

Die zweite (7 Stunden Rührzeit) lieferte das Resultat:

37·04 % bei **24·05**°.

c. Bestimmungen bei 1500 Atm.

38. Die Tabelle 10 gibt den Gang des ersten Versuchs wieder; Tabelle 10a den des zweiten.

Tabelle 10.

Druck 1500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 45 Min.	25	274·05	6·21—6·33	19·03
10 „ 0 „	20	274·35	6·21—6·33	19·93
10 „ 15 „	20	274·25	6·21—6·33	18·95
10 „ 30 „	21	274·20	6·21—6·33	18·97
10 „ 45 „	22	274·25	6·21—6·33	18·98
11 „ 0 „	21	274·30	6·21—6·33	18·95
11 „ 15 „	21	274·15	6·21—6·33	19·00
11 „ 30 „	18	274·30	6·21—6·33	18·95
11 „ 45 „	17	274·40	6·21—6·33	18·98
12 „ 0 „	17	274·40	6·21—6·33	18·98
12 „ 15 „	17	274·15	6·21—6·33	18·92
12 „ 30 „	18	274·20	6·21—6·33	19·00
12 „ 45 „	17	274·20	6·21—6·33	19·00
1 „ 0	17	274·25	6·21—6·33	18·95

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
1 Uhr 15 Min.	17	274·20	6·21—6·33	18·99
1 „ 30 „	18	274·25	6·21—6·33	18·98
1 „ 45 „	18	274·35	6·21—6·33	18·95
2 „ 0 „	17	274·30	6·21—6·33	19·00
2 „ 15 „	17	274·25	6·18—6·30	19·00
2 „ 30 „	17	274·25	6·18—6·30	19·00
2 „ 45 „	18	274·25	6·18—6·30	19·00
3 „ 0 „	16	274·25	6·18—6·30	19·00
3 „ 15 „	18	274·25	6·18—6·30	18·97
3 „ 30 „	18	274·25	6·18—6·30	18·98
3 „ 45 „	20	274·25	6·18—6·30	18·98
4 „ 0 „	18	274·25	6·18—6·30	19·00
4 „ 15 „	19	274·25	6·16—6·30	19·00
4 „ 30 „	19	274·25	6·18—6·30	19·01
4 „ 45 „	—	274·25	—	—

Tabelle 10a.

Druck 1500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 45 Min.	15	274·35	6·21—6·33	18·97
10 „ 0 „	15	274·25	6·21—6·33	18·99
10 „ 15 „	15	274·25	6·21—6·33	18·99
10 „ 30 „	15	274·25	6·21—5·33	19·00
10 „ 45 „	16	274·45	6·21—6·33	19·00
11 „ 0 „	16	274·30	6·21—6·33	19·03
11 „ 15 „	15	274·25	6·21—6·33	19·00
11 „ 30 „	15	274·25	6·21—6·33	19·00
11 „ 45 „	16	274·20	6·21—6·33	19·04
12 „ 0 „	16	274·20	6·21—6·33	19·00
12 „ 15 „	16	274·20	6·21—6·33	19·02
12 „ 30 „	16	274·20	6·21—6·33	19·01
12 „ 45 „	15	274·20	6·21—6·33	19·02
1 „ 0 „	16	274·25	6·21—6·33	19·02
1 „ 15 „	16	274·25	6·21—6·33	19·02
1 „ 30 „	16	274·25	6·21—6·33	19·00
1 „ 45 „	16	274·25	6·21—6·33	19·02
2 „ 0 „	17	274·25	6·18—6·30	19·00
2 „ 15 „	18	274·25	6·18—6·30	19·00
2 „ 30 „	17	274·20	6·18—6·30	19·00
2 „ 45 „	16	274·25	6·18—6·30	19·02
3 „ 0 „	16	274·20	6·18—6·30	19·02
3 „ 15 „	18	274·30	6·18—6·30	19·02
3 „ 30 „	17	274·25	6·18—6·30	19·02
3 „ 45 „	16	274·25	6·18—6·30	19·01
4 „ 0 „	16	274·25	6·15—6·21	19·02

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
4 Uhr 15 Min.	17	274·25	—	—
4 „ 30 „	18	274·25	6·15—6·21	19·00
4 „ 45 „	16	274·25	6·15—6·21	19·02
5 „ 0 „	17	274·25	6·15—6·21	19·02
5 „ 15 „	17	274·25	6·15—6·21	19·00
5 „ 30 „	18	274·25	6·12—6·18	19·00
5 „ 45 „	—	—	—	—

39. Bei einem Vorversuche bei 1500 Atm. beobachteten wir folgende Erscheinung: Nachdem die Lösung vollkommen klar in die Pipette getreten wár, trat in dem Momente, wo sie in das Kölbchen *E* (Fig. 11) geblasen wurde, Kristallisation ein. Obwohl wir ein fehlerhaftes Ergebnis erwarteten, wurde die Analyse dennoch fortgesetzt, um wenigstens eine orientierende Zahl zu erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurde die Pipette zuvor auf 100° angewärmt; dennoch trat wiederum Kristallisation ein und jetzt sogar bereits in dem Gefäss *F* (Fig. 9). Wir sahen uns deshalb genötigt, ein anderes Verfahren zu benutzen, um einer Verschiebung des Lösungsgleichgewichts vorzubeugen. Die folgenden Überlegungen führten uns zu einem Kunstgriff, der vollständig zum Ziel führte.

Wird, nachdem das Gleichgewicht unter hohem Druck sich eingestellt hat, der Druck schnell abgelassen, und stabilisiert man das jetzt für einen Augenblick metastabil gewordene Gebilde, indem man die (bei 1 Atm. übersättigte Lösung) schnell auf eine so hohe Temperatur erwärmt, dass das Gleichgewicht jetzt wieder stabil wird, so können alle weitern Manipulationen jetzt ohne irgendwelche Gefahr für Auskristallisieren ausgeführt werden.

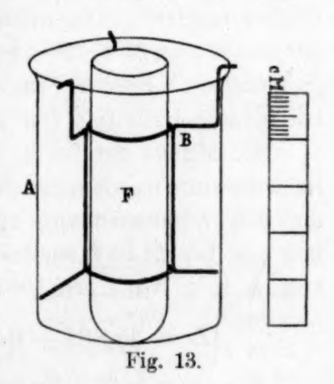


Fig. 13.

Da unsere Bestimmungen bei 1000 Atm. (bei 24·05°) die Zahl 37·02 geliefert hatten, und diese Zahl nach Andreaes Bestimmungen bei 1 Atm. Druck einer Temperatur von etwa 70° entspricht, so hatten wir nur dafür zu sorgen, *F* sofort nach dem Ablassen des Druckes auf etwas höhere Temperatur zu bringen, um den Zustand zu erreichen, von dem soeben die Rede war.

Zu diesem Zwecke brachten wir Öl in einem kleinen Becherglase *A* (Fig. 13) auf etwas über 70° und liessen *F*, so schnell wie möglich, in das in *A* befindliche Drahtgestell *B* fallen.

Da die gesättigte Lösung sich nunmehr auf höherer Temperatur befand, konnten wir die in Fig. 12 abgebildete Pipette nicht mehr benutzen, da beim Aufsaugen der Lösung eine zu starke Verdampfung (bzw. Wasserverlust) eintreten würde. Wir benutzten deshalb den kleinen, in Fig. 14 abgebildeten Apparat, eine Vakuumpipette, die uns in den Stand setzte, die gesättigte Lösung unverändert zur Analyse vorzubereiten.

Die Pipette *A* (Fig. 14) hat einen Haken *H*, mittels dessen sie sich (umgekehrt) an die Wage aufhängen lässt. Man wägt die trockene Pipette und evakuiert sie. Sodann setzt man auf das untere Ende bei *H* einen Ansatz mit Baumwollfilter, wie er bereits bei der Pipette, die in Fig. 12 abgebildet ist, beschrieben wurde. *D* ist eine dickwandige Gummiverbindung. Man taucht nunmehr die evakuierte Pipette in die gesättigte Lösung und öffnet den Hahn *C* vorsichtig, nachdem man *EF* in die Höhe gezogen hat. Ist die filtrierte, ölfreie Lösung in *A* eingetreten, so schliesst man *C*, entfernt *DGFE* und dreht die Pipette um, so dass *H* aufwärts gekehrt ist. Öffnet man nun den Hahn *C* vorsichtig, so tritt die Lösung, die zwischen *C* und *H* stehen geblieben ist, in *A* über. Man schliesst *H*, wischt den ganzen Apparat sorgfältigst ab, hängt ihn an die Wage und wägt.

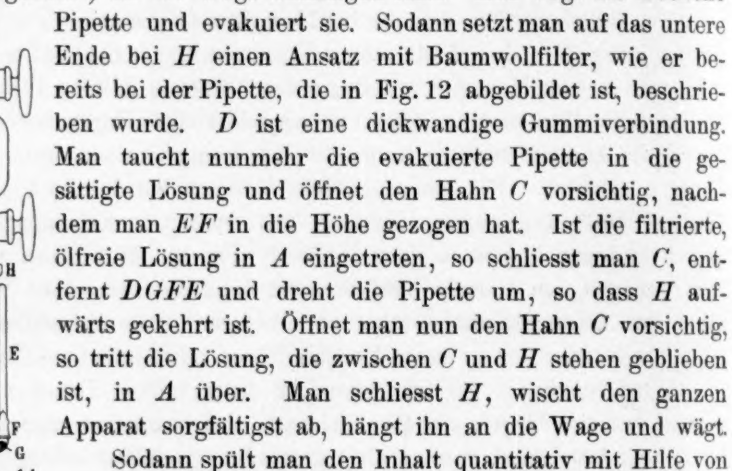


Fig. 14.

Sodann spült man den Inhalt quantitativ mit Hilfe von sehr wenig Wasser in das Kölbchen *E* (Fig. 11) und überzeugt sich davon, dass die Pipette vollständig rein ist, indem man auf *Cl*-Ion reagiert. Die weitere Handhabung der Lösung im Kölbchen *E* ist bereits oben (S. 277 ff.) beschrieben worden. So fanden wir bei 1500 Atm. (Schüttelzeit 8 Stunden) im ersten Versuch **37·37**%, im zweiten **37·36**% bei einer Schüttelzeit von 7 Stunden.

40. Mittels der bei 1, 1000 und 1500 Atm. Druck erhaltenen Löslichkeitswerte wurde nunmehr folgende Interpolationsgleichung berechnet, die den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Druck für Chlornatrium bei **24·05°** darstellt. In dieser Gleichung ist *L* die Löslichkeit, d. h. g *NaCl* pro 100 g Wasser, *p* der Druck in Atmosphären.

$$\mathbf{L = 35{\cdot}898 + 0{\cdot}001647\,p - 0{\cdot}0000003286\,p^2 \ldots.} \qquad \text{(A)}$$

Berechnet man mittels dieser Gleichung die Löslichkeit des *NaCl* (bei 24·05°) bei 250, bzw. bei 500 Atm. Druck, so findet man 36·26, bzw. 36·55%.

Um nun festzustellen, ob die obige Interpolationsgleichung für das

ganze Intervall 1—1500 Atm. 24·05° gilt, führten wir einige Löslichkeitsbestimmungen bei dazwischen gelegenen Drucken aus, und zwar bei 250 und 500 Atm. Druck.

d. Bestimmungen bei 250 Atmosphären.

41. Da der Gang des Versuches ganz der nämliche war, wie bei 1 Atm. Druck beschrieben wurde, so geben wir die Tabellen 11 und 11a ohne weiteres.

Tabelle 11.

Druck 250 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 15 Min.	32	274·9	6·21—6.33	18·95
10 „ 30 „	29	274·9	6·21—6·33	18·92
10 „ 45 „	29	274·9	6·21—6·33	18·98
11 „ 0 „	30	274·9	6·21—6·33	18·95
11 „ 15 „	30	274·9	6·21—6·33	18·99
11 „ 30 „	32	274·9	6·21—6·33	19·04
11 „ 45 „	30	274·9	6.21—6·33	19·02
12 „ 0 „	31	274·9	6·21—6·33	19·02
12 „ 15 „	32	274·9	6·21—6·33	18·95
12 „ 30 „	31	274·9	6·21—6·33	18·99
12 „ 45 „	32	274·9	6·21—6·33	19·00
1 „ 0 „	31	274·9	6·21—6·33	19·00
1 „ 15 „	31	274.9	6·21—6·33	18·99
1 „ 30 „	32	274·9	6·21—6·33	19·00
1 „ 45 „	31	274·9	6·21—6·33	19·02
2 „ 0 „	32	274·9	6·21—6·33	19·00
2 „ 15 „	30	274·9	6·18—6·30	18·95
2 „ 30 „	31	274·9	6·18—6·30	18·96
2 „ 45 „	30	274·9	6·18—6·30	18·99
3 „ 0 „	31	274·9	6·18—6·30	19·01

Tabelle 11a.

Druck 250 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 30 Min.	30	274·40	6·21—6·36	19·00
9 „ 45 „	31	274·70	6·24—6·36	19·00
10 „ 0 „	31	274·80	6·24—6·39	19·00
10 „ 15 „	32	274·90	6·24—6·39	18·98
10 „ 30 „	32	274·90	6·24—6·39	18·99
10 „ 45 „	31	274·90	6·24—6·39	18·99
11 „ 0 „	31	274·90	6·24—6·36	19·00
11 „ 15 „	31	274·90	6·24—6·36	19·00
11 „ 30 „	32	274·90	6·24—6·36	19·00

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 45 Min.	32	274·90	6·24—6·36	19·00
12 „ 0 „	32	274·90	6·24—6·36	19·02
12 „ 15 „	32	274·90	6·24—6·36	19·00
12 „ 30 „	32	274·90	6·24—6·36	19·00
12 „ 45 „	32	274·90	6·24—6·36	—

So ergab der erste Versuch bei 250 Atm. bei einer Rührzeit von 5 Stunden **36·27%**, der zweite (Rührzeit 3 Stunden) **36·23%**. Das Mittel dieser Werte stimmt völlig mit dem aus unserer Gleichung (A) berechneten überein.

e. Bestimmungen bei 500 Atmosphären.

42. Auch jetzt können wir uns kurz fassen. Die Tabellen 12 und 12a geben den Gang dieser Versuche wieder.

Tabelle 12.

Druck 500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 45 Min.	28	274·60	6·21—6·33	19·00
10 „ 0 „	30	274·65	6·21—6·33	19·00
10 „ 15 „	28	274·70	6·21—6·33	18·99
10 „ 30 „	30	274·70	6·18—6·30	18·97
10 „ 45 „	28	274·70	6·18—6·30	18·98
11 „ 0 „	29	274·90	6·18—6·30	18·95
11 „ 15 „	30	274·80	6·18—6·30	19·00
11 „ 30 „	28	274·80	6·18—6·30	18·98
11 „ 45 „	30	274·75	6·18—6·30	18·98
12 „ 0 „	29	274·75	6·18—6·30	18·98
12 „ 15 „	28	274·70	6·15—6·27	18·95
12 „ 30 „	28	274·75	6·15—6·27	18·95
12 „ 45 „	—	274·80	—	—

Tabelle 12a.

Druck 500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
9 Uhr 50 Min.	33	274·90	6·18—6·30	18·98
10 „ 0 „	33	274·90	6·18—6·30	18·95
10 „ 15 „	33	274·80	6·18—6·30	19·00
10 „ 30 „	32	274·80	6·15—6·21	18·98
10 „ 45 „	31	274·80	6·15—6·21	18·99
11 „ 0 „	30	274·80	6·15—6·21	18·98
11 „ 15 „	30	274·80	6·15—6·21	18·95

Zeit	Temperatur des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 30 Min.	31	274·75	6·15—6·21	18·97
11 „ 45 „	27	274·80	6·15—6·21	18·96
12 „ 0 „	27	274·75	6·15—6·21	18·95
12 „ 15 „	30	274·70	6·12—6·24	18·99
12 „ 30 „	27	274·70	6·12—6·24	18·98
12 „ 45 „	28	274·70	6·12—6·24	18·97
1 „ 0 „	27	274.75	6·12—6·24	18·98
1 „ 15 „	28	274·70	6·12—6·24	18·94
1 „ 30 „	30	274·70	6·12—6·24	18·97
1 „ 45 „	30	274·70	6·12—6·24	19·00
2 „ 0 „	30	274·70	6·12—6·24	18·95
2 „ 15 „	32	274·70	6·12—6·24	18·95
2 „ 30 „	31	274·75	6·12—6·24	18·95
2 „ 45 „	31	274·75	6·12—6·24	18·95
3 „ 0 „	—	—	—	—

Die beiden Bestimmungen lieferten die Werte **36·55**% (nach fünf Stunden), bzw. **36·55**% (nach drei Stunden) in völliger Übereinstimmung also mit dem aus unserer Gleichung (A) berechneten Werte.

43. Fassen wir nunmehr die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zusammen, so entsteht die Tabelle 13.

Tabelle 13.

Löslichkeit von *NaCl* (g Salz in 100 g Wasser). Temperatur **24·05°**.

Versuchs-Nummer	Druck in Atm.	Rührzeit in Stunden	Analysierte Menge gesättigter Lösung in g	Darin vorhandenes *NaCl* in g	Löslichkeit	Mittel	mg *NaCl* in g gesättigter Lösung
14	1	3	5·5218	1·4586	35·90	**35·90**	264·16
13	1	5	6·1386	1·6212	35·89		
29	250	3	5·1766	1·3767	36·23	**36·25**	266·05
28	250	5	5·6171	1·4952	36·27		
16	500	3	6·1282	1·6402	36·55	**36·55**	267·66
15	500	5	4·5656	1·2220	36·55		
21	1000	5	5·7536	1·5542	37·01	**37·02**	270·18
22	1000	7	6·1314	1·6574	37·04		
27	1500	7	5·3648	1·4591	37·36	**37·36**	271·98
23	1500	8	5·7639	1·5680	37·37		

4. Rückblick.

44. Fig. 15 stellt die Löslichkeit des Chlornatriums bei 24·05° als Funktion des Druckes graphisch dar. Auf der P-Achse ist der Druck,

auf der L-Achse die Löslichkeit (g Salz in 100 g Wasser) gezählt. Aus dem Verlauf der Kurve auf ein Minimum bei etwa 2250 Atm. zu schliessen, dürfte verfrüht erscheinen. Dennoch lässt sich ein solches im Zusammenhang mit Brauns Erörterungen[1]) wohl erwarten. Wir werden darauf später noch zurückkommen.

45. Ein Vergleich unserer Resultate mit denen anderer Autoren dürfte wenig Bedeutung haben, da wir glauben, dass bei den hier beschriebenen Untersuchungen zum ersten Male die Fehlerquellen behoben sind, die bei derartigen Messungen so leicht zu ganz fehlerhaften Werten führen. Sowohl Braun, der den Druck in seinem Apparate nicht messen konnte, wie von Stackelberg betrachteten ihre Versuche nur als orientierende. Dies gilt natürlich a fortiori von den ältern Versuchen von Moeller und Sorby. Ferner weisen wir noch darauf hin, dass

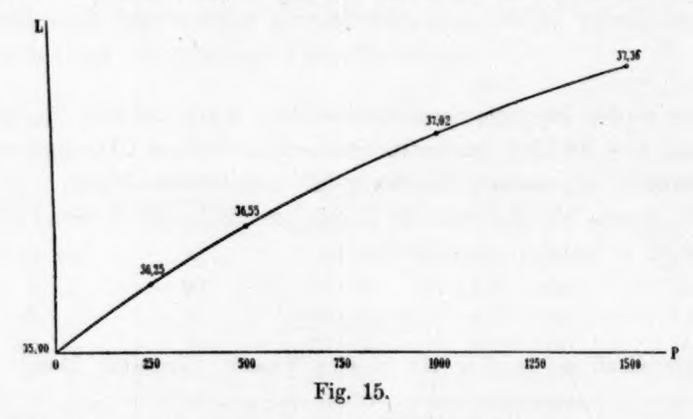


Fig. 15.

Braun bei 1°, von Stackelberg bei 18° arbeitete, so dass auch in dieser Richtung ein direkter Vergleich ausgeschlossen ist, solange man den Einfluss der Temperatur auf $\frac{dL}{dp}$ nicht kennt.

46. Auf zwei Punkte möchten wir hier dennoch die Aufmerksamkeit lenken.

von Stackelberg berechnet aus dem Werte $\frac{dL}{dp}$, der aus seinen Beobachtungen bei 500 Atm. abgeleitet ist, den Wert von $\frac{dL}{dp}$ für $p = 100$, indem er durch fünf dividierte. Unsere Gleichung (A) zeigt, dass dies nicht ohne weiteres zulässig ist.

Moeller, dessen Versuchstemperatur nicht sehr weit von der un-

---

[1]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 258 (1887).

serigen entfernt war, fand für $\left(\frac{dL}{dp}\right)_{p=20} = 0{\cdot}18$, während unsere Messungen dafür den Wert 0·0014 liefern.

Eine eingehendere Diskussion möchten wir auf später verschieben, wenn wir die Werte von ΔV_s und L_s bestimmt haben werden.

Der Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit des Mannits.

1. Ältere Löslichkeitsbestimmungen von Mannit bei 1 Atm. Druck.

47. Man findet in der Literatur nur sehr vereinzelte Löslichkeitsbestimmungen dieses Stoffes; dieselben sind bei 1 Atm. Druck ausgeführt.

Campetti[1]) sowie auch Findlay[2]) arbeiteten bei mehrern Temperaturen, während Berthelot[3]), Kruseman[4]), Erlenmeyer und Wanklyn[5]) nur mehr beiläufig einige Bestimmungen ausführten. Die von Campetti erhaltenen Werte sowie die Findlays sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

Löslichkeit von Mannit (1 Atm.).

Temperatur	g Mannit auf 100 g Wasser	Beobachter
10·00°	13·94	*Campetti*
15·01	16·18	"
20·02	18·98	"
24·5	20·96	*Findlay*
35·8	29·93	"
50·8	46·96	"

48. Wir glaubten aber, diese Bestimmungen wiederholen zu müssen da keiner der genannten Autoren näheres mitteilt über die befolgte Analysenmethode, während auch Doppelbestimmungen gänzlich fehlen. Unsere am Chlornatrium gesammelten Erfahrungen mahnten zur Vorsicht, da auch hier die Möglichkeit vorlag, dass der eingetrocknete feste Stoff die letzten Spuren Wasser nur schwer verlieren würde.

2. Reindarstellung des benutzten Präparats.

49. Eine grössere Menge eines Mannitpräparats des Handels (in Zuckerbrotform) wurde zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert und

---

[1]) Atti della R. Accad. dei Lincei **10** [II], 99 (1901).

[2]) Journ. Chem. Soc. **81** (II), 1217 (1902).

[3]) Ann. Chim. Phys. [3] **47**, 301 (1856).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1467 (1876).

[5]) Phil. Trans. **9**, 1467 (1876).

in Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Schmelzpunkt wurde zu 165·5° (korr.) gefunden, während Landolt[1]) dafür 165·6° fand.

3. Analysenverfahren.

50. Da sich herausstellte, dass auch hier ein einfaches Analysenverfahren zur Ermittlung der Konzentration der gesättigten Lösungen zum Ziel führt, eignet sich Mannit (Nichtelektrolyt) besonders zu der geplanten Untersuchung. Im Gegensatz zum Chlornatrium hält Mannit die letzten Spuren Wasser nicht sehr fest, was um so wichtiger ist, als hier das Erhitzen nicht weit fortgesetzt werden kann: der Schmelzpunkt liegt bei 165·5°, und bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Wie der nachstehende Versuch belegt, genügt das Erhitzen auf 120° vollständig, um den Mannit zu trocknen.

Etwa 1·5 g Mannit, der während 14 Tagen über Phosphorpentoxyd getrocknet war, und dessen Schmelzpunkt 165·5° betrug, wurde in ein kleines Kölbchen aus Jenaglas gebracht. Gewicht Kölbchen + Mannit 34·7706 g. Nachdem das Ganze während einer Stunde auf 110° erhitzt worden war, war das Gewicht 34·7706 g. Nunmehr lösten wir den Mannit in etwas Wasser auf und trockneten ihn in der früher (S. 278) beschriebenen Weise bei 100° während neun Stunden. Wir fanden: Gewicht Kölbchen + Mannit 34·7722 g. Nach abermaligem Erhitzen auf 100° (während sechs Stunden) war das Gewicht des Kölbchens + Mannit 34·7716 g. Sodann wurde die Temperatur während einer Stunde auf 110° gehalten; wir fanden 34·7716 g. Nachdem nun die Temperatur auf 120° gesteigert und darauf während einer Stunde gehalten war, fanden wir 34·7708 g. Fortgesetztes Erhitzen auf 120° während einer Stunde lieferte das Gewicht 34·7707 g.

Dementsprechend konnten wir feststellen, dass zweistündiges Erwärmen auf 120° stets richtige Werte lieferte.

a. Bestimmungen bei 1 Atmosphäre.

51. Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Mannits ein ziemlich bedeutender ist, kommt die grosse Genauigkeit, die sich mittels unseres Apparats erreichen lässt, hier ganz besonders zu ihrem Rechte. Da es uns nicht bekannt war, inwiefern Mannitlösung sich übersättigt erhalten lässt, benutzten wir beim ersten Versuch die in Fig. 12 abgebildete Pipette und füllten das Becherglas *A* (Fig. 13) mit Öl, das auf 25° erwärmt war. Die Rührzeit war drei Stunden gewesen; als

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 365 (1899).

Ausgangslösung im Gefässe F (Fig. 9) benutzten wir eine bei Zimmertemperatur gesättigte Mannitlösung.

In dieser Weise verfahrend, fanden wir für die Löslichkeit bei 25°, 19·42%. Nun hatten aber Bestimmungen, die wir zu einem andern Zweck früher im Schüttelthermostaten ausgeführt hatten, die Zahl 21·26 geliefert (vgl. auch die Tabelle 14 auf S. 293). Bei einer Rührzeit von drei Stunden blieben wir dennoch anscheinend weit von der Sättigung entfernt.

Um die Dauer der Versuche nicht unnötigerweise zu verlängern, benutzten wir in einem zweiten Versuch eine Lösung, die während der Nacht bei 24·9° im gewöhnlichen Schüttelthermostaten hergestellt war. Wir setzten den Versuch in der Bombe (1 Atm.) während drei Stunden fort. Tabelle 15 zeigt den Gang des Versuchs; es gelang uns dabei, wie Tabelle 15 zeigt, die Temperatur völlig konstant zu halten.

Tabelle 15.

Druck 1 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 0 Min.		274·6		
11 „ 15 „	30	274·9	6·24—6·36	19·00
11 „ 30 „	31	274·95	6·24—6·36	19·00
11 „ 45 „	31	275·00	6·24—6·36	19·00
12 „ 0 „	29	275·00	6·21—6·33	18·98
12 „ 15 „	29	275·00	6·21—6·33	18·98
12 „ 30 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
12 „ 45 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 0 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 15 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 30 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 45 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
2 „ 0 „	29	275·00	6·18—6·30	19·00
2 „ 15 „	—	275·00	—	—

10 Uhr 30 Min. wurde der elektromagnetische Rührapparat in Gang gesetzt; wie die Tabelle zeigt (Kolumne 3), hatte das Widerstandsther mometer 11 Uhr 45 Min. den Widerstand angenommen, der 25·0° entspricht. Der Widerstand blieb während der ganzen Versuchsdauer konstant.

Dass sich am Ende des Versuchs im Gefäss F etwas Mannit am Boden befand, beunruhigte uns nicht; dass sich Mannit absetzen musste, wird sich sogleich zeigen.

Schon bei unsern Versuchen mit Chlornatrium zeigte sich die auf-

fallende Tatsache, dass die Gegenwart eines Salzkristalles am Boden des Gefässes die übersättigte Lösung nicht zum Auskristallisieren brachte, falls der Kristall ruhig am Boden liegen blieb. Rührt man denselben aber durch die Lösung, so tritt alsbald die Kristallisation ein. Wir fanden viele Male den Salzgehalt zweier übersättigter Chlornatriumlösungen völlig gleich, während in der einen ein Kristall am Boden lag, in der andern nicht.

Dass sich etwas Mannit am Boden von F befand, beunruhigte uns also, wie gesagt, keineswegs. Dass wir in dem beschriebenen, übrigens tadellosen Versuch statt der Zahl 21·26 den Wert 20·65 % fanden, befremdete uns dagegen sehr.

Ein zweiter, unter übrigens gleichen Verhältnissen ausgeführter Versuch (siehe Tabelle 15a) gab bei 5 Stunden Rührzeit dasselbe Resultat, 20·67 %.

Tabelle 15a.

Druck 1 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 30 Min.	31	274·95	6·24—6·36	19·05
10 „ 45 „	31	275·00	6·24—6·36	19·03
11 „ 0 „	31	275·00	6·24—6·36	18·95
11 „ 15 „	31	275·00	6·24—6·36	19·00
11 „ 30 „	30	275·00	6·24—6·36	19·00
11 „ 45 „	30	275·00	6·24—6·36	19·00
12 „ 0 „	31	275·00	6·24—6·36	19·02
12 „ 15 „	31	275·00	6·24—6·36	19·00
12 „ 30 „	31	275·00	6·21—6·33	19·09
12 „ 45 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 0 „	29	275·00	6·21—6·33	19·00
1 „ 15 „	30	275·00	6·21—6·33	18·95
1 „ 30 „	30	275·00	6·21—6·33	19·08
1 „ 45 „	30	275·00	6·21—6·33	19·02
2 „ 0 „	30	275·00	6·21—6·33	19·01
2 „ 15 „	30	275·00	6·21—6·33	19·00
2 „ 30 „	29	275·00	6·21—6·33	19·03
2 „ 45 „	31	275·00	6·21—6·33	18·98
3 „ 0 „	30	275·00	6·21—6·33	19·00
3 „ 15 „	30	275·00	6·21—6·33	19·00
3 „ 30 „	—	—	—	—

52. Um der Ursache der beschriebenen Erscheinung auf die Spur zu kommen, stellten wir uns im gewöhnlichen Schüttelthermostaten eine gesättigte Mannitlösung dar. Die Temperatur war 25·0°, die Schüttelzeit 12 Stunden. Die klare Lösung wurde mit der Pipette, die in Fig. 12

abgebildet ist, abgesaugt. Das Resultat war 21·25 %, somit in völliger Übereinstimmung mit unsern Versuchen, die ein Jahr früher ausgeführt waren.

Hieraus ergibt sich, dass das Gefäss *F* in der K. B. nicht die Temperatur angenommen hatte, die das Widerstandsthermometer angibt, sondern dass es infolge der isolierenden Wirkung des Hartgummizylinders *F* (Fig. 7) um eine gewisse Anzahl Grade darunter geblieben war. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wurde nun noch folgenderweise nachgewiesen: Eine bei 23·89° im gewöhnlichen Schüttelthermostaten dargestellte gesättigte Mannitlösung lieferte den Wert 20·33 %. Bei 25·0° fanden wir 21·26 %. Interpoliert man zwischen diesen beiden Werten, so ergibt sich, dass die bei 1 Atm. in der K. B. bestimmte Löslichkeit des Mannits (20·66 %) der Temperatur 24·05° entspricht. Zur nähern Kontrolle stellten wir uns im gewöhnlichen Schüttelthermostaten bei 24·05° eine gesättigte Mannitlösung her und fanden bei 11 Stunden Rotationszeit **20·67**, bzw. **20·68** %. Hieraus ergibt sich, dass die in der K. B. bei 1 Atm. Druck hergestellte gesättigte Mannitlösung eine bei 24·05° gesättigte war, und dass somit unsere sämtlichen, bis dahin ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen für **24·05°** gelten.

53. Erst jetzt konnten wir zu den definitiven Bestimmungen bei höhern Drucken übergehen. Es wurde dabei derselbe Weg befolgt, der beim Chlornatrium ausführlich beschrieben wurde.

54. Aus den bei 1, 100 und 1500 Atm. gefundenen Löslichkeitswerten wurde auf analytischem Wege eine Kurve abgeleitet, die die Löslichkeit als Funktion des Druckes bei 24·05° darstellt. Die mittels dieser Kurve für 250, bzw. 500 Atm. berechneten Werte wurden sodann experimentell nachgeprüft.

b. Bestimmungen bei 1000 Atm.

55. Um die Versuchsdauer auch hier nicht unnötigerweise zu verlängern, benutzten wir als Ausgangslösung eine solche, deren Konzentration nicht viel von der bei 1000 Atm. gesättigten verschieden ist. Bei einigen Vorversuchen hatte sich nämlich herausgestellt, dass, als wir von einer Lösung ausgingen, die bei Zimmertemperatur gesättigt war, nach 3, 5, bzw. 6 Stunden die Werte 21·03, 21·12, bzw. 21·19 % gefunden wurden, was darauf hinwies, dass das Lösungsgleichgewicht noch nicht erreicht war.

Wir wählten nun als Anfangslösung eine bei 25·0° gesättigte. Die Tabellen 16 und 16a zeigen den Gang der Versuche.

Tabelle 16.

Druck 1000 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 0 Min.	23	274·5	6·27—6·42	19·10
11 „ 15 „	28	274·5	6·27—6·42	19·06
11 „ 30 „	24	274·5	6·27—6·39	19·00
11 „ 45 „	24	274·5	6·27—6·39	19·00
12 „ 0 „	26	274·5	6·27—6·39	19·05
12 „ 15 „	25	274·5	6·27—6·39	19·06
12 „ 30 „	24	274·5	6·27—6·39	18·95
12 „ 45 „	25	274·5	6·27—6·39	19·00
1 „ 0 „	24	274·5	6·27—6·39	19·00
1 „ 15 „	24	274·5	6·27—6·39	19·01
1 „ 30 „	26	274·5	6·27—6·39	18·98
1 „ 45 „	26	274·5	6·27—6·39	19·00
2 „ 0 „	26	274·5	6·24—6·36	19·01
2 „ 15 „	26	274·5	6·24—6·36	19·00
2 „ 30 „	25	274·5	6·24—6·36	19·00
2 „ 45 „	25	274·5	6·21—6·33	19·02
3 „ 0 „	24	274·5	6·21—6·33	19·02
3 „ 15 „	25	274·5	6·21—6·33	19·00
3 „ 30 „	25	274·5	6·21—6·33	19·00
3 „ 45 „	25	274·5	6·21—6·33	19·08
4 „ 0 „	25	274·5	6·18—6·30	19·00
4 „ 15 „	24	274·5	6·18—6·30	19·02
4 „ 30 „	25	274·5	6·18—6·30	18·99
4 „ 45 „	24	274·5	6·18—6·30	19·00
5 „ 0 „	—	274·5	—	—

Tabelle 16a.

Druck 1000 Atm.

Zeit	Tourenzahl	Widerstand	Spannung	Temperatur
10 Uhr 45 Min.	36	274·10	—	—
11 „ 0 „	36	274·50	6·27—6·39	19·00
11 „ 15 „	30	274·50	6·27—6·39	18·97
11 „ 30 „	31	274·50	6·27—6·39	18·95
11 „ 45 „	31	274·50	6·27—6·39	18·98
12 „ 0 „	30	274·50	6·27—6·39	19·00
12 „ 15 „	31	274·50	6·27—6·39	18·98
12 „ 30 „	30	274·50	6·27—6·39	18·95
12 „ 45 „	30	274·50	6·27—6·39	18·97
1 „ 0 „	30	274·50	6·27—6·39	19·00
1 „ 15 „	30	274·50	6·24—6·39	19·02
1 „ 30 „	30	274·50	6·24—6·39	19·00
1 „ 45 „	30	274·50	6·24—6·39	18·95

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
2 Uhr 0 Min.	30	274·50	6·24—6·36	19·00
2 „ 15 „	30	274·50	6·24—6·36	18·96
2 „ 30 „	30	274·50	6·21—6·33	18·98
2 „ 45 „	30	274·50	6·21—6·33	18·98
3 „ 0 „	—	—	—	—

Nach sechsstündigem Rühren fanden wir **21·38** %. Eine bei 25·2° gesättigte Lösung lieferte nach 5 Stunden den Wert **21·41** %. Als Mittel nehmen wir 21·40 %.

c. Bestimmungen bei 1500 Atm.

56. Als Ausgangslösung benutzten wir eine bei 25·2° gesättigte Lösung. Den Gang der Versuche ersieht man aus den Tabellen 17 und 17a.

Tabelle 17.
Druck 1500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 30 Min.	44	274·25	6·27—6·39	19·00
10 „ 45 „	44	274·25	6·27—6·39	18·99
11 „ 0 „	44	274·25	6·27—6·39	19·00
11 „ 15 „	44	274·25	6·25—6·39	19·00
11 „ 30 „	44	274·25	6·27—6·39	18·95
11 „ 45 „	44	274·25	6·27—6·39	18·90
12 „ 0 „	45	274·25	6·27—6·39	18·98
12 „ 15 „	45	274·25	6·24—6·36	18·90
12 „ 30 „	45	274·25	6·24—6·36	18·90
12 „ 45 „	45	274·25	6·24—6·36	18·91
1 „ 0 „	44	274·25	6·24—6·36	18·97
1 „ 15 „	44	274·25	6·24—6·36	19·00
1 „ 30 „	44	274·25	6·24—6·36	18·92
1 „ 45 „	44	274·25	6·24—6·36	18·91
2 „ 0 „	44	274·25	6·24—6·36	18·91
2 „ 15 „	44	274·25	6·24—6·36	18·90
2 „ 30 „	44	274·25	6·24—6·36	18·90

Tabelle 17a.
Druck 1500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 15 Min.	44	274·25	6·30—6·42	18·92
10 „ 30 „	44	274·25	6·30—6·42	18·90
10 „ 45 „	44	274·25	6·30—6·42	19·00
11 „ 0 „	44	274·25	6·27—6·39	18·90
11 „ 15 „	44	274·25	6·27—6·39	18·90
11 „ 30 „	44	274·25	6·27—6·36	18·90
11 „ 45 „	44	274·25	6·27—6·36	18·95

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
12 Uhr 0 Min.	44	274·25	6·27—6·36	18·99
12 „ 15 „	44	274·25	6·27—6·36	18·95
12 „ 30 „	44	274·25	6·27—6·36	18·94
12 „ 45 „	44	274·25	6·27—6·36	18·90
1 „ 0 „	44	274·25	6·27—6·36	19·00
1 „ 15 „	44	274·25	6·27—6·36	19·00
1 „ 30 „	44	274·25	6·27—6·36	19·00
1 „ 45 „	44	274·25	6·27—6·36	19·00
2 „ 0 „	44	274·25	6·24—6·36	18·98
2 „ 15 „	44	274·25	6·24—6·36	18·94
2 „ 30 „	44	274·25	6·24—6·36	18·97
2 „ 45 „	44	274·25	6·21—6·33	18·91
3 „ 0 „	44	274·25	6·21—6·33	19·02
3 „ 15 „	44	274·25	6·21—6·33	19·07
3 „ 30 „	44	274·25	6·18—6·30	18·95
3 „ 45 „	44	274·25	6·18—6·30	18·95
4 „ 0 „	44	274·25	6·18—6·30	18·95
4 „ 15 „	44	274·25	6·18—6·30	19·00

Nach 6, bzw. 4 Stunden fanden wir **21·63**, bzw. **21·64** %, im Mittel also **21·64** %. Da die Lösungen leicht übersättigt bleiben, benutzten wir die in Fig. 12 abgebildete Pipette.

Aus den beschriebenen bei 1, 1000 und 1500 Atm. ausgeführten Versuchen leiteten wir eine Gleichung ab, die (bei 24·05°) die Löslichkeit des Mannits als Funktion des Druckes liefert. Diese Gleichung ist folgende:

$$L = 20{\cdot}65 + 0{\cdot}000931\,p - 0{\cdot}0000001806\,p^2. \qquad \text{(B)}$$

Für 250, bzw. 500 Atm. liefert sie die Werte 20·87, bzw. 21·07 %.

Wie beim Chlornatrium wurden nunmehr bei 250, bzw. 500 Atm. Versuche angestellt.

d. Bestimmungen bei 250 Atm.

57. Den Gang der Versuche findet man in den Tabellen 18 und 18a angegeben.

Tabelle 18.

Druck 250 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 30 Min.	28	274·85	6·27—6·39	19·20
10 „ 45 „	28	274·90	6·27—6·39	19·00
11 „ 0 „	28	274·90	6·27—6·39	18·99
11 „ 15 „	28	274·90	6·27—6·39	18·90

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 30 Min.	29	274·90	6·27—6·39	18·90
11 „ 45 „	29	274·90	6·27—6·39	18·99
12 „ 0 „	28	274·90	6·27—6·36	18·90
12 „ 15 „	29	274·90	6·27—6·39	18·96
12 „ 30 „	28	274·90	6·24—6·39	18·90
12 „ 45 „	28	274·90	6·24—6·39	18·99
1 „ 0 „	28	274·90	6·24—6·39	18·92
1 „ 15 „	28	274·90	6·24—6·39	19·00
1 „ 30 „	28	274·90	6·24—6·39	19·00
1 „ 45 „	28	274·90	6·24—6·36	18·96
2 „ 0 „	28	274·90	6·24—6·36	18·96
2 „ 15 „	28	274·90	6·21—6·33	18·90
2 „ 30 „	28	294·90	6·21—6·33	18·95
2 „ 45 „	30	274·90	6·21—6·33	18·90

Tabelle 18a.

Druck 250 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
11 Uhr 45 Min.	27	274·90	6·27—6·39	19·18
12 „ 0 „	27	274·90	6·27—6·39	18·90
12 „ 15 „	27	274·90	6·27—6·39	18·95
12 „ 30 „	27	274·90	6·24—6·39	18·95
12 „ 45 „	27	274·90	6·24—6·39	18·90
1 „ 0 „	27	274·90	6·24—6·39	18·95
1 „ 15 „	27	274·90	6·24—6·39	18·90
1 „ 30 „	27	274·90	6·24—6·39	18·90
1 „ 45 „	28	274·90	6·21—6·36	18·90
2 „ 0 „	27	274·90	6·21—6·36	18·90
2 „ 15 „	27	274·90	6·21—6·36	18·90
2 „ 30 „	27	274·90	6·21—6·33	18·95
2 „ 45 „	27	274·90	6·21—6·33	18·90
3 „ 0 „	27	274·90	6·21—6·33	18·91
3 „ 15 „	27	274·90	6·21—6·33	18·97
3 „ 30 „	27	274·90	6·21—6·33	18·98
3 „ 45 „	27	274·90	6·21—6·33	18·99
4 „ 0 „	27	274·90	6·18—6·30	18·90
4 „ 15 „	27	274·90	6·21—6·33	18·90
4 „ 30 „	27	274·90	6·21—6·33	18·92
4 „ 45 „	27	274·90	6·15—6·30	18·90
5 „ 0 „	27	274·90	6·21—6·33	18·91
5 „ 15 „	27	274·90	6·15—6·27	18·94
5 „ 30 „	27	274·90	6·15—6·27	18·94
5 „ 45 „	—	—	—	—

Bei Rührzeiten von 4, bzw. 6 Stunden fanden wir **20·95**, bzw. **20·89** %, im Mittel **20·92** %, eine Übereinstimmung mit dem aus

unserer Gleichung (B) berechneten Werte, die als genügend betrachtet werden kann.

e. Bestimmungen bei 500 Atm.

58. Zwei Bestimmungen (vgl Tabelle 19 und 19a) lieferten bei Rührzeiten von 4, bzw. 6 Stunden die Werte **21·10** bzw. **21·19** %, im Mittel **21·14** %.

Tabelle 19.

Druck 500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
1 Uhr 15 Min.	28	274·75	6·24—6·36	19·80
1 „ 30 „	28	274·75	6·24—6·36	19·00
1 „ 45 „	26	274·75	6·24—6·36	18·98
2 „ 0 „	29	274·75	6·24—6·36	18·95
2 „ 15 „	27	274·75	6·24—6·36	18·98
2 „ 30 „	27	274·75	6·24—6·36	19·05
2 „ 45 „	29	274·75	6·21—6·33	19·05
3 „ 0 „	27	274·75	6·21—6·33	18·98
3 „ 15 „	28	274·75	6·21—6·33	18·92
3 „ 30 „	28	274·75	6·21—6·33	18·97
3 „ 45 „	27	274·75	6·21—6·33	19·00
4 „ 0 „	29	274·75	6·21—6·33	18·95
4 „ 15 „	28	274·75	6·21—6·33	19·00
4 „ 30 „	29	274·75	6·21—6·33	19·02
4 „ 45 „	30	274·75	6·21—6·33	19·03
5 „ 0 „	28	274·75	6·21—6·33	19·00
5 „ 15 „	28	274·75	—	—

Tabelle 19a.

Druck 500 Atm.

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
10 Uhr 15 Min.	30	274·75	6·24—6·39	19·00
10 „ 30 „	28	274·75	6·24—6·39	19·00
10 „ 45 „	28	274·75	6·24—6·39	19·00
11 „ 0 „	29	274·75	6·24—6·39	18·95
11 „ 15 „	29	274·75	6·24—6·39	19·01
11 „ 30 „	30	274·75	6·27—6·39	18·92
11 „ 45 „	30	274·75	6·27—6·39	18·90
12 „ 0 „	29	274·75	6·27—6·39	18·90
12 „ 15 „	31	274·75	6·27—6·39	18·99
12 „ 30 „	30	274·75	6·24—6·36	19·00
12 „ 45 „	30	274·75	6·24—6·36	19·00
1 „ 0 „	30	274·75	6·24—6·36	19.00
1 „ 15 „	30	274·75	6·24—6·36	19·00
1 „ 30 „	30	274·75	6·21—6·36	18·92
1 „ 45 „	30	274·75	6·21—6·36	19·00

Zeit	Tourenzahl des Unterbrechers pro Minute	Widerstand d. Thermometers in Ω	Spannung der Batterie in Volt	Temperatur des Thermostaten
2 Uhr 0 Min.	29	274·75	6·21—6·33	19·01
2 „ 15 „	28	274·75	6·21—6·33	18·95
2 „ 30 „	30	274·75	6·21—6·33	18·92
2 „ 45 „	29	274·75	6·21—6·33	18·97
3 „ 0 „	28	274·75	6·21—6·33	18·98
3 „ 15 „	28	274·75	6·21—6·33	19·00
3 „ 30 „	28	274·75	6·18—6·30	19·03
3 „ 45 „	28	274·75	6·18—6·30	19·00
4 „ 0 „	28	274·75	6·18—6·30	19·00
4 „ 15 „	—	274·75	—	—

59. Fassen wir die sämtlichen Bestimmungen zusammen, so entsteht die Tabelle 20.

Tabelle 20.

Löslichkeit von Mannit (g Mannit in 100 g Wasser).

Temperatur 24·05°.

Versuchsnummer	Druck in Atm.	Rührzeit in Stunden	Analysierte Menge gesättigter Lösung in g	Darin vorhanden Mannit in g	Löslichkeit	Mittel	Milligramm Mannit in 1 g gesättigter Lösung
30	1	3	3·7294	0·6380	20·64	20·66	171·22
31	1	5	4·4820	0·7678	20·67		
39	250	4	4·3809	0·7589	20·95	20·92	173·01
40	250	6	4·2012	0·7258	20·89		
38	500	4	4·6254	0·8058	21·10	21·14	174·51
37	500	6	4·3039	0·7527	21·19		
36	1000	4	4·4201	0·7794	21·41	21·40	176·28
35	1000	6	4·6808	0·8244	21·38		
42	1500	4	4·3735	0·7781	21·64	21·64	177·90
41	1500	6	4·4762	0·7960	21·63		

60. Schliesslich kontrollierten wir unser Widerstandsthermometer nochmals und fanden:

19·0°	1 Atm.	269·20 Ω.
19·0°	1500 Atm.	268·45 Ω.

Das Instrument hatte sich also während der Versuche nicht geändert (vgl. S. 274).

4. Rückblick.

61. In Fig. 16 sind die gefundenen Löslichkeitswerte als Druckfunktion graphisch dargestellt. Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit denen anderer Autoren ist hier ausgeschlossen, da Versuche mit Mannit

bisher nicht ausgeführt wurden. Es scheint ein Maximum der Löslichkeit bei etwa 2500 Atm. vorzuliegen (vgl. die Bemerkung auf S. 291, § 44.)

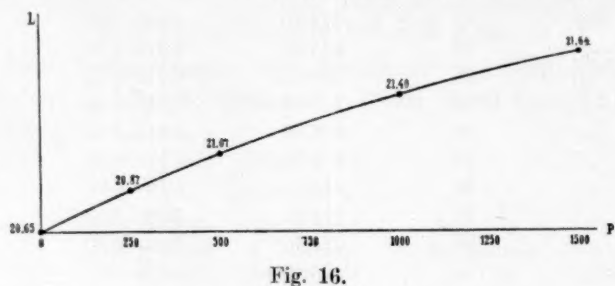


Fig. 16.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluss an das von Ernst Cohen und L. R. Sinnige beschriebene Verfahren zur Ermittlung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit gelöster Stoffe wurde eine Methode ausgearbeitet, die uns in den Stand setzt, auch bei Substanzen, die einen grossen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit aufweisen, diesen Druckeinfluss im Intervall 1—1500 Atm. genau zu ermitteln.

2. Das verfeinerte Verfahren wurde angewandt auf Chlornatrium und Mannit; die erreichte Genauigkeit ist auf etwa 0·03 % anzusetzen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Juni 1910.

Über den Einfluss des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

E. W. Schmidt.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 10.)

Einleitung.

S. Arrhenius[1]) hat zuerst auf die Verschiedenheit des Druckeinflusses auf den Widerstand schwach und stark dissociierter Elektrolyte hingewiesen und durch I. Fanjung[1]) eine Prüfung dieser Folgerung aus seiner Dissociationstheorie veranlasst.

Von J. Röntgen[2]) ist dann gezeigt worden, dass der Druckeinfluss auf den Widerstand der Lösungen stark dissociierter Elektrolyte in Wasser bei verdünntern Lösungen unabhängig von der Konzentration ist und mit wachsender Verdünnung ein und demselben Grenzwert zustrebt.

Dann hat G. Tammann[3]) die Abhängigkeit des Druckeinflusses des Widerstandes von den Faktoren, die von Einfluss auf denselben sind, allgemein diskutiert und über die hier auftretenden, nicht ganz einfachen Beziehungen eine Übersicht gegeben, so dass man in den wesentlichsten Zügen die Abhängigkeit des Widerstandes vom Drucke und der Temperatur, vom Dissociationsgrade und der Konzentration, der Natur des gelösten Elektrolyten und des Lösungsmittels übersehen kann.

Eine dieser Folgerungen, zu deren Prüfung bisher noch kein experimentelles Material vorlag, werde ich im folgenden näher prüfen.

Der Widerstand einer Lösung ist direkt proportional der Ionenreibung und umgekehrt proportional der Ionenkonzentration. Bezeichnen wir mit:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 673 (1894).

[2]) Nachr. d. K. Ges. zu Göttingen 1893, S. 509.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 725 (1895); **27**, 457 (1898); Wied. Ann. **69**, 767 (1899); „Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen.“ Hamburg und Leipzig 1907.

R den spezifischen Widerstand,
η die Ionenreibung,
α den Dissociationsgrad

und mit V dass Volumen, in dem ein Grammäquivalent des Elektrolyten gelöst ist, so erhalten wir die Beziehung:

$$R = K\frac{\eta V}{\alpha}, \tag{1}$$

worin K ein Proportionalitätsfaktor ist, der von dem gewählten Masssysteme abhängt. Seine Grösse ist für uns ohne Interesse, da wir unten nur den relativen Widerstand, d. h. den Widerstand beim Drucke p bezogen auf denjenigen beim Drucke von 1 kg/qcm, $\frac{R_p}{R_{p=1}}$, benutzen werden.

Die relative Änderung des Widerstandes mit dem Drucke ergibt sich aus der Änderung seiner drei Faktoren nach folgender Gleichung, falls man von dem Eigenleitvermögen des Lösungsmittels absieht:

$$\frac{1}{R}\frac{\Delta R}{\Delta p} = \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}. \tag{2}$$

Ist uns der relative Widerstand für die Lösung eines vollständig dissociierten Elektrolyten bekannt, so können wir mit Hilfe der Gleichung (2) seine relative Ionenreibung berechnen. Bei einem vollständig dissociierten Elektrolyten ist die relative Änderung des Dissociationsgrades $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ gleich Null, und der Druckeinfluss auf den Widerstand ist gleich der Summe der relativen Änderungen der Ionenreibung und des Volumens $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$.

Nehmen wir in erster Annäherung an, dass der Druckeinfluss auf die Viskosität mit dem Druckeinflusse auf die Ionenreibung identisch ist, so können wir einen typischen Unterschied zwischen dem Druckeinflusse auf den Widerstand eines Elektrolyten, gelöst in Wasser, und irgend einem andern Lösungsmittel ableiten. Wir wissen aus Untersuchungen von W. C. Röntgen[1]) und R. Cohen[2]), dass die Viskosität des Wassers mit steigendem Drucke abnimmt. Aus der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration verschiedener Salzlösungen können wir mit G. Tammann[3]) schliessen, dass die Viskosität

[1]) Wied. Ann. **22**, 510 (1884).
[2]) Wied. Ann. **45**, 666 (1892).
[3]) „Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen." Hamburg und Leipzig 1907. S. 151 ff.

des Wassers mit steigendem Drucke zwar zunächst abnimmt, bei höhern Drucken jedoch wieder zunimmt. Bei allen andern Flüssigkeiten: Äther[1]), Benzol[1]) und Terpentinöl[1]), ist eine Zunahme der Viskosität mit dem Drucke gefunden worden. Dabei ist der Druckeinfluss bedeutend grösser als beim Wasser. Auch aus der von P. Walden[2]) untersuchten Viskosität von Salzlösungen in organischen Lösungsmitteln lässt sich auf eine Zunahme der Viskosität dieser Flüssigkeiten mit dem Drucke schliessen.

Demnach hat das Glied $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ der Gleichung (2) bei niedern Drucken für Wasser dasselbe Vorzeichen wie $\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$, während $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ und $\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$ bei allen andern Flüssigkeiten entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Beachten wir noch, dass $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ für alle andern Flüssigkeiten als Wasser erheblich grösser als $\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$ ist, so können wir den Unterschied zwischen dem Druckeinfluss auf den Widerstand einer Lösung in Wasser oder einem andern Lösungsmittel in den Hauptzügen voraussehen.

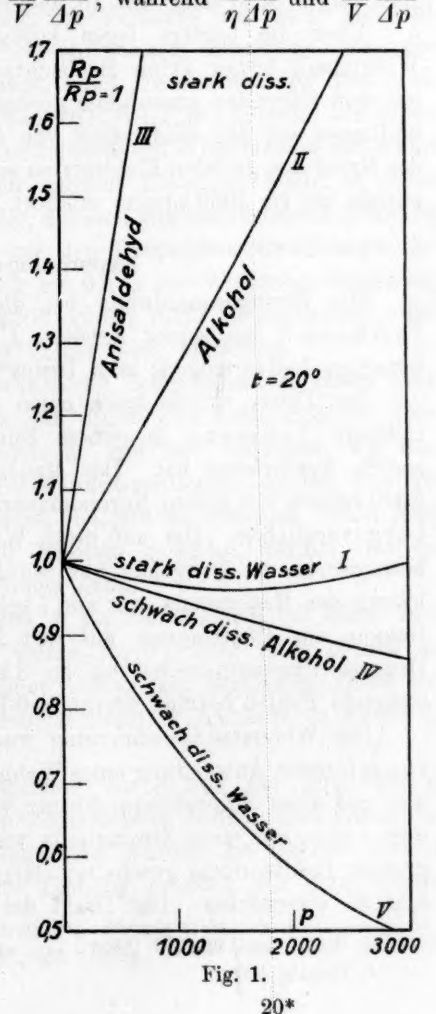


Fig. 1.

Für die Lösung eines stark dissociierten Elektrolyten in Wasser (in dem hier dargestellten Falle 0·01-norm. NaJ bei 20°) wird der relative Widerstand durch die Kurve I (Fig. 1) wiedergegeben, während wir für die Lösung eines stark dissociierten Elektrolyten in einem andern Lösungsmittel eine mehr oder weniger steil ansteigende Kurve, etwa die Kurve II (0·002-norm. NaJ in Alkohol) oder III (0·01-norm. $N(C_2H_5)_4J$ in Anis-

[1]) Wied. Ann. **22**, 518 (1884).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 239 (1906).

aldehyd, zu erwarten haben. Bei schwach dissociierten Elektrolyten nimmt der Dissociationsgrad mit steigendem Druck beträchtlich zu, da Zunahme des Dissociationsgrades mit Abnahme des Volumens verknüpft ist. Der relative Widerstand wird hierdurch stark erniedrigt, so dass wir für einen schwach dissociierten Elektrolyten in Alkohol eine geringe Widerstandsabnahme erhalten (Kurve IV, 0·1-norm. Malonsäure), während ein solcher in Wasser eine starke Widerstandsabnahme zeigt (Kurve V, 0·1-norm. Essigsäure).

Die Kurven der Fig. 1 sind typisch für die Abhängigkeit des Widerstands vom Drucke für Lösungen stark und schwach dissociierter Elektrolyte in Wasser und in andern Lösungsmitteln.

Über die letztern lagen bezüglich des Druckeinflusses auf den Widerstand bisher keine Beobachtungen vor. Diese Lücke habe ich mit dem folgenden auszufüllen gesucht und die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf den Widerstand von der Temperatur, der Konzentration, der Natur des gelösten Elektrolyten sowie besonders von der des Lösungsmittels bis zu 3000 kg/qcm studiert.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsanordnung bei dieser Arbeit war dieselbe, wie sie Tammann[1]) bei seiner Arbeit: „Über die Ahängigkeit des elektrolytischen Leitvermögens vom Druck" benutzt hat.

Der Druck wurde durch einen Druckapparat erzeugt, dessen Einrichtung Tammann in seinem Buche: „Kristallisieren und Schmelzen"[2]), beschrieben hat. Das Manometer des Apparates wurde bis zu 2000 kg/qcm mit einem Normalmanometer von Schäffer und Buddenberg verglichen. Die auf diese Weise ermittelten Druckkorrektionen betrugen bis zu 30 kg/qcm und wurden durchweg angebracht. Die Ablesung des Manometers war auf 1 kg/qcm genau. Doch wegen des toten Ganges der Übertragung auf den Zeiger sind in den Angaben des Druckes Ungenauigkeiten bis zu 3 kg/qcm möglich. Der hieraus entstehende Fehler beträgt demnach 0·1%.

Die Widerstandsbestimmung wurde nach der Methode von Kohlrausch unter Anwendung eines Wehneltunterbrechers ausgeführt. Dieser war mit einer Schwefelsäurelösung von maximaler Leitfähigkeit gefüllt und wurde mit einer Stromquelle von 18 Volt in den Primärkreis eines grossen Induktoriums geschaltet. Hierdurch gelang es, das Tonminimum sehr zu verschärfen. Der Draht der angewendeten Walzenbrücke war

---

[1]) Wied. Ann. **69**, 767 (1899).

[2]) Leipzig 1903.

nach einem Verfahren von Kohlrausch[1]) kalibriert worden. Der Vergleichswiderstand, ein geeichter Normalstöpselrheostat von Edelmann in München, war gegen Temperaturschwankungen durch Wattepolster gut geschützt. Die Einstellung des Tonminimums war fast immer auf 0·2 bis 0·5 Teilstriche möglich. Da sich das Minimum bei einer Drucksteigerung von 3000 kg/qcm um 100 bis 400 Teilstriche verschob, so überschreitet der Fehler im Mittel nicht 0·2%. Es zeigte sich in den meisten Fällen, dass das Minimum mit steigendem Drucke schärfer wurde.

Der Eisenzylinder des Druckapparats, in dem sich das Widerstandsgefäss befand, stand in einem grossen Wasserbade. Die Temperatur konnte so während der Ausführung der Versuche auf 0·02° konstant gehalten werden. Diese Temperaturschwankung entspricht, was die Änderung des Widerstands anbelangt, einer Drucksteigerung von noch nicht 2 kg/qcm. Bei der Lösung von $N(C_2H_5)_4J$ in Glycerin, die einen ungewöhnlich grossen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes hat, steigt jener Wert auf 5 kg/qcm, bei den meisten Lösungen bleibt er unter 1 kg/qcm. Der mögliche Gesamtfehler, der sich aus der unsichern Ablesung des Minimums, des Druckes und aus den Temperaturschwankungen ergibt, dürfte demnach im Mittel 0·5 bis 0·6% der Widerstandsänderung bei einer Drucksteigerung von 3000 kg/qcm nicht überschreiten. Bei der Lösung in Glycerin kann der Fehler 0·9% erreichen.

Vor Beginn des Versuchs wurde die Temperatur des Bades dreiviertel Stunden konstant gehalten. In dieser Zeit hatte sich der Temperaturausgleich zwischen Eisenzylinder und Bad vollzogen, wie man aus dem Konstantwerden des Widerstandes schliessen konnte. Die Ablesungen des Widerstandes geschahen von 500 zu 500 Atm. Nach jeder Drucksteigerung musste etwa 20 Minuten gewartet werden, bis die Kompressionswärme sich ausgeglichen hatte.

Nachdem der Widerstand von 1 bis 3000 kg/qcm bei einer Temperatur bestimmt worden war, wurde zur Prüfung noch einmal die Einstellung des Minimums bei einer Atmosphäre abgelesen. Hatte sich der Widerstand während des Versuchs merklich geändert, so wurde die Bestimmung verworfen.

Die benutzten Widerstandsgefässe waren von der Art, wie sie Bogojawlenski und Tammann[2]) beschrieben haben. Ihre Elektroden waren platiniert. Vor jedem Gebrauche wurden die Gefässe mehrere Stunden lang ausgedämpft. Ihre Eichung geschah mit einer Lösung

[1]) „Das Leitvermögen der Elektrolyte". Leipzig 1898. S. 47.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 457 (1898).

von 0·01-norm. KJ in Wasser, für die Kohlrausch[1]) das Leitvermögen angibt.

Zur Herstellung der Lösungen wurden Messkolben verwendet. Die verdünntern Lösungen wurden aus den konzentriertern hergestellt. Die Angaben des Normalgehalts beziehen sich sämtlich auf die Temperatur von 15°. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden kurz vor dem Gebrauche destilliert. Ihre Reinigung ist unten im einzelnen angegeben.

Die Lösung von Tetraäthylammoniumjodid in organischen Lösungsmitteln, die neben andern untersucht wurden, zeigten teilweise eine gelbe bis rötliche Farbe. Diese Färbungen, die unten jedesmal angegeben sind, wurden ebenso von P. Walden[2]) beobachtet. Es wurden nur solche Lösungen zur Untersuchung gewählt, deren Leitvermögen sich nach Waldens Beobachtungen nicht mit der Zeit ändert. Wenn die Färbung durch eine Zersetzung hervorgerufen ist, so haben sich die Lösungen jedoch nicht während der Untersuchung geändert.

Die Messung des Widerstands erstreckte sich im allgemeinen bis zu 3000 Atm. Druck. In einzelnen Fällen war dies jedoch nicht möglich, da schon bei geringern Drucken das Lösungsmittel zu kristallisieren begann. Der Beginn der Kristallisation zeigte sich dadurch an, dass der Druck infolge der eintretenden Volumenverringerung in wenigen Minuten um 80 bis 100 Atm. sank. Zu gleicher Zeit änderte sich der Widerstand sehr schnell. Für Nitrobenzol war die Schmelzkurve aus Tammanns Buche: „Kristallisieren und Schmelzen“[3]), bekannt. Es seien hier für die verschiedenen Stoffe die Drucke mitgeteilt, bei denen die Kristallisation eintrat.

	20°	40°	60°
Nitrobenzol	1000	2000	3000
Benzylcyanid	1500	2500	—
Benzaldehyd	1500	2500	—
Anisaldehyd	1500	2500	—

Es ist bemerkenswert, dass Glycerin überhaupt nicht kristallisierte, selbst nicht bei 0° und 3000 kg/qcm, trotzdem sein Schmelzpunkt bei gewöhnlichem Drucke schon bei + 18° liegt.

Versuchsergebnisse.

Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Absoluter Alkohol wurde durch gebrannten Marmorkalk, auf dem er mehrere Wochen, teilweise Monate, gestanden hatte, von Wasser be-

[1]) „Das Leitvermögen der Elektrolyte“. Leipzig 1898. S. 204.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 130 (1906).

[3]) Leigzig 1903.

freit und kurz vor dem Gebrauche abdestilliert. Trotzdem er konstant bei 78·0° siedete, wurde nur das mittlere Drittel zur Herstellung der Lösungen verwendet. Die spezifische Leitfähigkeit dieses Alkohols betrug bei 20° zwischen $0{\cdot}43 \,.\, 10^{-6}$ und $0{\cdot}15 \,.\, 10^{-6}$. Zum Vergleiche seien einige Werte angeführt, die andere Autoren für das Leitvermögen von gereinigtem Alkohol angeben:

	Spez. Leitvermögen 10^{+6}	
Walden	0·1 bis 0·6	(25°)
Kohlrausch	0·2 „ 0·3	(18°)
Nernst	0·5	(20°)
Völlmer	0·11	(18°)

Um die Einwirkung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels auf die relative Widerstandsänderung der Lösungen prüfen zu können, wurde eine Probe des Alkohols deren spezifisches Leitvermögen $0{\cdot}19 \,.\, 10^{-6}$ bei 0° und $0{\cdot}28 \,.\, 10^{-6}$ bei 20° betrug, unter Druck untersucht.

Der relative Widerstand, d. h. der Widerstand beim Drucke p, bezogen auf den Widerstand beim Drucke einer Atmosphäre, ergab sich wie folgt.

Tabelle 1.

$$\frac{R_p}{R_{p=1}}.$$

p	0°	20°
1	1·000	1·000
500	1·146	1·130
1000	1·280	1·267
1500	1·445	1·405
2000	1·631	1·562
2500	1·883	1·692
3000	2·128	1·870

Da die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bei den stark dissociierten Lösungen noch nicht 1% beträgt und sich in ähnlicher Weise mit dem Drucke ändert wie die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen, so wird sie ohne Einfluss auf die Resultate sein. Bei der Lösung der Malonsäure ist dieser Einfluss durch Verwendung von mehrmals destilliertem, schlecht leitendem Alkohol $(0{\cdot}15 \,.\, 10^{-6})$ auf ein Minimum zurückgedrängt worden.

An Elektrolyten, gelöst in Äthylalkohol, wurden untersucht KJ und $N(C_2H_5)_4J$ in je zwei Konzentrationen, NaJ in drei Konzentrationen und Malonsäure in einer Konzentration. Die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen bei der Temperatur t ist, soweit sie bestimmt wurde, unter μ_t angegeben. Zum Vergleiche sind die Werte, wie sie sich aus

den Bestimmungen Waldens[1]) berechnen oder extrapolieren lassen, in Klammern darunter gesetzt.

Tabelle 2.

0·02-norm. $KJ \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·083	1·064	1·039
1000	1·171	1·140	1·092
1500	1·281	1·217	1·158
2000	1·402	1·295	1·226
2500	1·521	1·383	1·292
3000	1·654	1·455	1·372

Tabelle 3.

0·002-norm. $KJ \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·148	1·119	1·109	1·091
1000	1·310	1·239	1·210	1·192
1500	1·496	1·365	1·326	1·285
2000	1·683	1·494	1·429	1·383
2500	1·882	1·620	1·539	1·481
3000	2·109	1·754	1·654	1·594

Tabelle 4.

0·0333-norm. $NaJ \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·105	1·087	1·071	1·055
1000	1·224	1·185	1·155	1·122
1500	1·352	1·293	1·243	1·197
2000	1·492	1·406	1·341	1·274
2500	1·643	1·518	1·434	1·350
3000	1·811	1·653	1·537	1·436

Tabelle 5.

0·02-norm. $NaJ \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·118	1·102	1·085	1·074
1000	1·272	1·210	1·178	1·150
1500	1·408	1·320	1·272	1·232
2000	1·554	1·449	1·367	1·302
2500	1·721	1·580	1·474	1·395
3000	1·908	1·704	1·587	1·494
	$\mu_t =$ 20·4	29·9	40·0	50·9

[1]) „Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel", II. Teil. Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 129 (1906).

Tabelle 6.

0·002-norm. $NaJ \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°
500	1·134	1·124
1000	1·272	1·255
1500	1·408	1·377
2000	1·555	1·503
2500	1·696	1·627
3000	1·857	1·771
μ_t =	35·6	49·3

Tabelle 7.

0·01-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·127	1·116	1·108	1·094
1000	1·272	1·242	1·225	1·195
1500	1·413	1·371	1·344	1·303
2000	1·567	1·512	1·471	1·418
2500	1·725	1·654	1·594	1·525
3000	1·932	1·822	1·742	1·661
μ_t =	20·0	29·0 (28·6)		

Tabelle 8.

0·002-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·151	1·141	1·139	1·127
1000	1·322	1·292	1·270	1·254
1500	1·495	1·435	1·403	1·370
2000	1·672	1·587	1·541	1·494
2500	1·844	1·731	1·676	1·608
3000	2·038	1·895	1·816	1·727
μ_t =	27·6	39·4 (38·7)		

Tabelle 9.

0·1-norm. Malonsäure $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·028	0·973	0·933	0·900
1000	1·046	0·956	0·880	0·830
1500	1·067	0·934	0·839	0·773
2000	1·094	0·908	0·804	0·730
2500	1·126	0·887	0·776	0·690
3000	1·159	0·868	0·748	0·656

Isoamylalkohol, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2OH$.

Aus einer grössern Menge, die mehrere Wochen mit gebranntem Kalk in Berührung gewesen war, wurde durch fraktionierte Destillation eine zwischen 130 bis 131° siedende Menge ausgeschieden. Das spezifische Eigenleitvermögen dieser Fraktion betrug $0{\cdot}043 . 10^{-6}$ bei 20°.

Tabelle 10.

0·0025-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·217	1·128	1·053
1000	1·505	1·314	1·160
1500	1·836	1·518	1·290
2000	2·239	1·781	1·450
2500	2·710	2·056	1·625
3000	3·279	2·419	1·833
$\mu_l =$	2·53	4·64	6·05

Tabelle 11.

0·1-norm. Malonsäure $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·124	1·035	0·955	0·867
1000	1·281	1·096	0·950	0·802
1500	1·475	1·183	0·959	0·772
2000	1·718	1·302	1·006	0·767
2500	1·998	1·426	1·049	0·777
3000	2·349	1·601	1·125	0·799

Methylalkohol, CH_3OH.

Der Methylalkohol wurde ebenfalls über Kalk getrocknet. Die Siedetemperatur betrug während der ganzen Destillation 66·2°. Das Eigenleitvermögen der benutzten mittlern Fraktion war $5{\cdot}8 . 10^{-6}$.

Tabelle 12.

0·01-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·110	1·094	1·087	1·083
1000	1·218	1·193	1·180	1·165
1500	1·337	1·282	1·261	1·250
2000	1·458	1·379	1·356	1·333
2500	1·578	1·485	1·441	1·412
3000	1·724	1·594	1·547	1·501
$\mu_l =$	66·5	86·4	107·6	130·3
	(64·0)	(85·1)		

Glycerin, $(CH_2OH)_2CH.OH$.

Reinstes, von Merck bezogenes Glycerin vom spezifischen Gewichte 1·26 wurde zwischen 284 und 286° überdestilliert, wobei die Flüssigkeit klar und farblos blieb. Das Leitvermögen der benutzten Fraktion betrug $0{\cdot}1 . 10^{-6}$ bei 20°.

Tabelle 13.

0·1-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·463	1·407	1·319	1·266
1000	2·147	1·916	1·737	1·610
1500	3·068	2·600	2·257	1·992
2000	4·229	3·473	2·899	2·489
2500	5·408	4·530	3·573	3·028
3000	7·295	5·802	4·576	3·689
$\mu_t =$	0·00980	0·0781	0·381	1·27

$$\text{Furfurol, } \begin{array}{l} HC = CH \\ \,| \\ HC = C \diagup O \quad \diagdown C \diagup H \diagdown O \end{array}$$

Nach dem Trocknen mit Ätzkali wurde das Furfurol destilliert, und die zwischen 158·5 und 159·0° übergehende Fraktion, deren Leitvermögen bei 20° $1{\cdot}1 . 10^{-6}$ betrug, zur Herstellung der Lösung verwendet. Diese zeigte eine bräunliche Färbung.

Tabelle 14.

0·01-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·259	1·222	1·203
1000	1·599	1·503	1·439
1500	2·005	1·817	1·704
2000	2·499	2·189	1·996
2500	3·125	2·619	2·328
3000	3·916	3·167	2·746
$\mu_t =$	35·6	48·3	60·8

Benzaldehyd, $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$.

Durch fraktionierte Destillation wurde aus dem käuflichen Produkte etwa der vierte Teil ausgeschieden. Dieser siedete zwischen 177° und 178°. Sein Leitvermögen war $0{\cdot}49 . 10^{-6}$. Die Lösung war gelbbraun gefärbt.

Tabelle 15.

0·01 - norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·244	1·195	1·163
1000	1·572	1·454	1·369
1500	—	1·759	1·608
2000	—	2·133	1·889
2500	—	—	2·206
3000	—	—	2·610
$\mu_t =$	19·0 (20·2)	24·4	29·6

Anisaldehyd, $p.C_6H_4-C\begin{smallmatrix}OCH_3\\ \diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$.

Zur Reinigung wurde das Anisaldehyd zweimal fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt der benutzten Menge lag zwischen 243° und 244°. Ihr Leitvermögen betrug $0·086 . 10^{-6}$ bei 20°. Die Lösung war gelblich gefärbt.

Tabelle 16.

0·01 - norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·493	1·377	1·308
1000	2·479	1·978	1·752
1500	—	2·877	2·324
2000	—	4·194	3·101
2500	—	—	4·062
3000	—	—	5·639
$\mu_t =$	7·88 (ca. 8·3)	13·3	19·4*

Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>O$.

Essigsäureanhydrid wurde zur Befreiung von Wasser mit Phosphorpentoxyd kräftig durchgeschüttelt. Durch zweimaliges Fraktionieren wurde eine zwischen 136° und 137° übergehende Menge ausgeschieden, die das Leitvermögen $0·75 . 10^{-6}$ hatte. Die Lösung war rötlichgelb gefärbt.

Tabelle 17.

0·01 - norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·226	1·202	1·190
1000	1·500	1·439	1·405
1500	1·803	1·699	1·624

p	20°	40°	60°
2000	2·153	1·979	1·868
2500	2·548	2·292	2·123
3000	3·006	2·651	2·440
$\mu_t =$	42·2		
	(41·7)		

Benzylcyanid, $C_6H_5 . CH_2 . CN$.

Dem käuflichen Produkte wurde durch Chlorcalcium das Wasser entzogen. Dann wurde es zweimal fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt der benutzten Menge lag zwischen 226·5° und 227·5°; ihr Leitvermögen bei 20° betrug $1{\cdot}2 . 10^{-6}$. Die Lösung zeigte eine gelbliche Farbe.

Tabelle 18.

0·005-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·289	1·242	1·211
1000	1·712	1·572	1·481
1500	—	1·975	1·799
2000	—	2·466	2·166
2500	—	—	2·587
3000	—	—	3·146
$\mu_t =$	18·3	25·4	32·9
	(19·0)		

Nitrobenzol, $C_6H_5 . NO_2$.

Nitrobenzol wurde zur Reinigung mit Wasserdampf überdestilliert. Durch vierstündiges Kochen über Chlorcalcium wurde ihm das Wasser entzogen. Das Präparat siedete bei 206·3°. Die Lösung war gelblich gefärbt. Das Eigenleitvermögen des Lösungsmittels betrug $0{\cdot}18 . 10^{-6}$ bei 20°.

Tabelle 19.

0·01-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	20°	40°	60°
500	1·285	1·245	1·215
1000	—	1·563	1·470
1500	—	1·950	1·792
2000	—	—	2·155
2500	—	—	2·559
3000	—	—	—
$\mu_t =$	25·2		
	(26·3)		

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$.

Aus einem Präparate, das zwei Wochen lang mit geglühtem Kupfersulfat in Berührung gewesen war, wurde durch Destillation bei dem konstanten Siedepunkte 56·0° ein Drittel ausgeschieden. Diese Fraktion zeigte bei 20° das Leitvermögen $0{\cdot}12 . 10^{-6}$.

Tabelle 20.

ca. 0·005-norm. $N(C_2H_5)_4J \frac{R_p}{R_{p=1}}$.

p	0°	20°	40°	60°
500	1·137	1·128	1·111	1·092
1000	1·339	1·274	1·243	1·213
1500	1·536	1·430	1·388	1·340
2000	1·748	1·597	1·542	1·483
2500	1·962	1·774	1·709	1·637
3000	2·173	1·994	1·892	1·810

Die Form der Widerstandsisothermen von Lösungen in Alkohol.

Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse wurde wie oben der relative Widerstand, $\frac{R_p}{R_{p=1}}$, auf der Ordinate, der Druck auf der Abszisse aufgetragen.

Wir sehen zunächst, dass der Widerstand der stark dissociierten Lösungen von KJ, NaJ und $N(C_2H_5)_4J$ sich von Atmosphärendruck an mit steigendem Drucke stark vergrössert.

Es entsprechen also diese Isothermen dem Typus II der Fig. 1 (siehe Einleitung). Die Kurven weisen eine geringe Krümmung konvex zur Druckachse auf. Die relative Widerstandsänderung ist etwa 15 bis 20 mal so gross, als bei den entsprechenden Lösungen in Wasser (KJ und NaJ[1]); $N(C_2H_5)_4J$ ist in Wasser nicht untersucht worden).

Ein ganz anderes Verhalten zeigt die schwach dissociierte Malonsäure (Fig. 3). Bei 60, 40 und 20° verringert sich der Widerstand, da sich der Dissociationsgrad stark mit dem Drucke vergrössert. Je grösser er wird, um so geringer wird seine relative Änderung (Fig. 3). Es ist daher für diese Kurven ein Minimum bei höhern Drucken zu erwarten. Bei 0° nimmt der Widerstand der Malonsäurelösung zu, wenn auch in geringerm Masse als bei den stark dissociierten Elektrolyten. Wie wir unten sehen werden, ist bei tiefern Temperaturen die Änderung der Ionenreibung grösser, so dass sie bei 0° noch die Zunahme der Ionenkonzentration überwiegt.

---

[1]) F. Körber, Über den Einfluss des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 (1909).

Wie es nun Lösungen gibt, deren Widerstand bei dem Drucke einer Atmosphäre von der Temperatur fast unabhängig ist[1]), so wird es bei der $^1/_{10}$-norm. Malonsäurelösung in Äthylalkohol augenscheinlich eine Temperatur geben, für welche der Einfluss des Druckes auf den

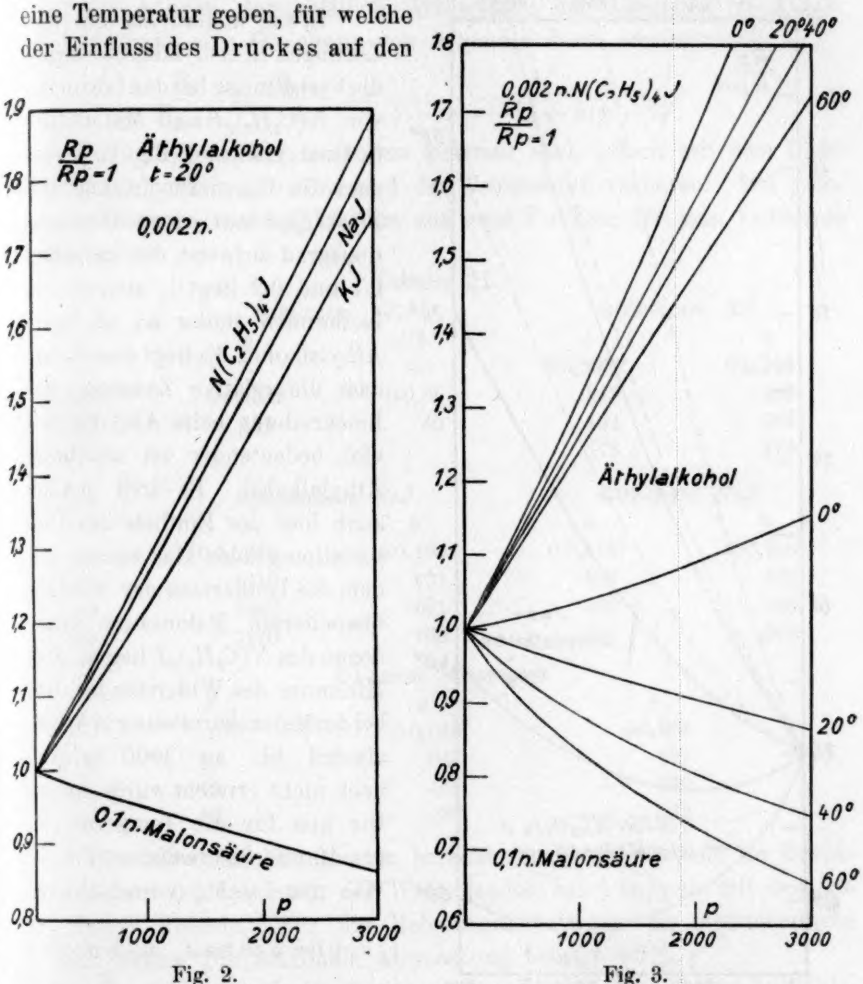


Fig. 2. Fig. 3.

Widerstand verschwindet. Bei dieser Temperatur, die schätzungsweise bei 8° liegt, wird die Isotherme parallel zur Druckachse verlaufen. Infolge dieser Eigenschaft, die bisher nur in diesem einen Falle bekannt ist, könnte diese Lösung vielleicht einer praktischen Anwendung fähig

[1]) Z. B. eine Lösung von 1 Mol Mannit und 1 Mol Borsäure auf 1 Liter Wasser besitzt einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten. Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 631 (1894).

sein. Hingegen wären die Lösungen, welche einen grossen Druckeinfluss aufweisen (siehe unten), unter Umständen zur Messung des Druckes geeignet.

Fig. 4.

Etwas anders als bei den Lösungen in Äthylalkohol liegen die Verhältnisse bei den Lösungen von $N(C_2H_5)_4J$ und Malonsäure in Isoamylalkohol (Fig. 4). Trotzdem die $^1/_{400}$-norm. Lösung des $N(C_2H_5)_4J$ nur einen Dissociationsgrad aufweist, der zwischen 0·1 und 0·2 liegt[1]), steigen die Isothermen steiler an als beim Äthylalkohol. Es liegt dies daran, dass die relative Zunahme der Ionenreibung beim Amylalkohol viel bedeutender ist als beim Äthylalkohol. Es tritt jedoch auch hier der Einfluss des Dissociationsgrades klar zutage, indem die Isothermen der weniger dissociierten Malonsäure unter denen des $N(C_2H_5)_4J$ liegen. Das Minimum des Widerstandes, das bei der Malonsäurelösung in Äthylalkohol bis zu 3000 kg/qcm noch nicht erreicht wurde, haben wir hier für die Temperaturen von 40 und 60° realisiert (Fig. 4). Wie man sieht, verschiebt es

[1]) Der Wert für Λ_∞, aus dem sich α nach der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ ergibt, wurde nach den beiden Regeln berechnet, die Walden in der Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 227 (1906) und **55**, 247 (1906) angibt. Nach diesem Autor hat einerseits das Produkt aus dem Endwerte des Leitvermögens von $N(C_2H_5)_4J$ in verschiedenen Lösungsmitteln (bei 25°) mit dem Temperaturkoeffizienten den konstanten Wert 1·30, anderseits ist das Produkt des Endwertes mit der Zähigkeit der Lösung konstant (= 0·700). Hieraus ergaben sich für α die Werte 0·10 und 0·16, so dass man obige Grenzen als richtig ansehen kann.

sich mit steigender Temperatur, also mit kleiner werdenden Werten von $\frac{1}{\eta}\frac{\varDelta\eta}{\varDelta p}$, nach rechts.

Wir können den relativen Widerstand der Lösungen in Äthylalkohol durch eine Gleichung von folgender Form wiedergeben:

$$\frac{R_p}{R_{p=1}} = \frac{\lambda_{p=1}}{\lambda_p} = \frac{1}{1 - a(p-1) + b(p-1)^2}, \tag{3}$$

worin a und b auf der Isotherme konstant sind, jedoch mit dem Elektrolyten, der Konzentration und der Temperatur variieren. Die Konstanten dieser Gleichung wurden aus zwei Punkten für jede Isotherme berechnet.

Tabelle 21.

	0·02-norm. *KJ*.		0·002-norm. *KJ*.	
t	a	b	a	b
0°	—	—	$0{\cdot}0_3 2699$	$0{\cdot}0_7 325$
20	$0{\cdot}0_3 1542$	$0{\cdot}0_6 85$	213	233
40	123	49	194	207
60			173	170

	0·0333-norm. *NaJ*.		0·02-norm. *NaJ*.	
t	a	b	a	b
0°	$0{\cdot}0_3 2049$	$0{\cdot}0_7 193$	$0{\cdot}0_3 2187$	$0{\cdot}0_7 200$
20	1710	131	193	187
40	1437	091	162	129
60	1130	038	140	098

0·1-norm. Malonsäure.

t	a	b
0°	$0{\cdot}0_3 043$	$0{\cdot}0_7 008$
20	— 043	027
40	— 148	— 120
60	— 232	— 213

Die mit diesen Konstanten berechneten Werte stimmen im Durchschnitt auf 0·2 bis 0·4 % des Widerstandes bei 1 kg/qcm mit den gefundenen überein. Für die Malonsäure betragen die Abweichungen etwas mehr. Die maximale Abweichung beträgt 0·8 %.

Für Lösungen in Wasser hat schon Fink[1]) die relative Leitfähigkeit in einer Gleichung von der Form:

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_{p=1}} = 1 + a(p-1) - b(p-1)^2 \tag{4}$$

dargestellt. Dieses ist, von den Vorzeichen abgesehen, dieselbe Gleichung wie die oben angegebene (3). Finks Untersuchungen reichen nur bis

[1]) Wied. Ann. **26**, 481 (1885).

zu 500 kg/qcm. Die obige Gleichung stellt eine Parabel dar, deren Achse parallel zu der Leitfähigkeitsachse liegt. Sie verlangt also, dass die Isotherme zu beiden Seiten des Minimums symmetrisch verläuft. Dies ist jedoch nach den Untersuchungen G. Tammanns und F. Körbers nicht der Fall. Es ist daher die Anwendbarkeit dieser Gleichung bei Lösungen in Wasser auf geringere Drucke beschränkt.

Wenn auch die Gleichung (3) für die Lösungen in Äthylalkohol noch bei höhern Drucken brauchbare Werte liefert, so sind trotzdem ihrer Gültigkeit Schranken gesetzt.

Die Gleichung verlangt nämlich für diejenigen Isothermen, für welche die Konstante b einen positiven Wert hat, ein Minimum des Leitvermögens beim Drucke $p = \frac{a}{2b}$. Wie man aus der Tabelle 22 sieht, ist b positiv zunächst für die starken Elektrolyte und für Malonsäure bei 0°. Es sind dies die Lösungen, deren Leitfähigkeit sich mit steigendem Drucke verringert. Für diese ist jedoch mit voller Sicherheit anzunehmen, dass die Leitfähigkeit kein Minimum besitzt, sondern sich mit steigendem Drucke asymptotisch dem Werte 0 nähern wird. Denn die Zähigkeit, und damit die Ionenreibung, wird offenbar bei unendlich grossen Drucken einen unendlichen Wert erreichen.

Für die Lösung der Malonsäure bei 20°, deren Leitvermögen mit steigendem Drucke grösser wird, haben wir ein Maximum des Leitvermögens zu erwarten. Unsere Gleichung liefert hingegen nur ein Minimum desselben, und zwar bei einem negativen Drucke, da a negativ ist, während b positiv ist.

In den übrigen Fällen, wo b negativ ist, und sich ausserdem das Leitvermögen mit steigendem Drucke vergrössert, haben wir ein Maximum zu erwarten, das uns die Gleichung auch liefert. Wie wir jedoch für die Lösungen in Wasser gesehen haben, gilt die Gleichung auch in diesem Falle nur für nicht zu weite Grenzen des Druckes. Für die Lösungen von Malonsäure in Äthylalkohol bei 40 und 60° verlangt die Gleichung ein Maximum des Leitvermögens für den Druck von 6167, bzw. 5446 kg/qcm. Ob das Maximum bei diesen Drucken in der Tat liegt, lässt sich nach den angestellten Untersuchungen, die ja nur bis zu 3000 kg/qcm reichen, nicht mit Sicherheit entscheiden.

Der Einfluss des Druckes auf den Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Änderung des relativen Widerstandes mit dem Drucke darzustellen, wurde $\frac{R_p}{R_{p=1}}$ für $p = 1000$

und $p = 3000$ als Ordinate, die Temperatur als Abszisse aufgetragen (Fig. 5 bis 7).

Wir sehen sogleich, dass zwischen den Lösungen in Äthylalkohol und in Wasser ein durchgreifender Unterschied besteht. Bei der Lösung in Wasser vergrössert sich $\frac{R_p}{R_{p=1}}$ mit der Temperatur, während der relative Widerstand beim Alkohol mit steigender Temperatur abnimmt. Die Isothermen bei beiden Lösungsmitteln liegen also in umgekehrter Reihenfolge. Fig. 8 zeigt dies für einen stark dissociierten Elektrolyten. Darin jedoch gleichen sich die beiden

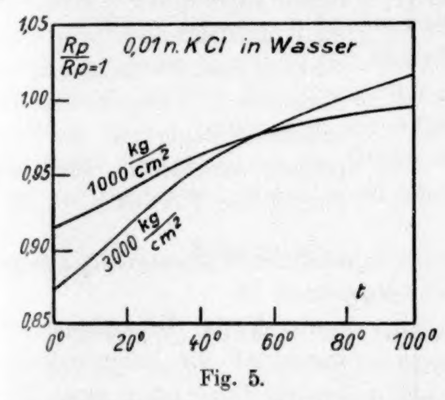


Fig. 5.

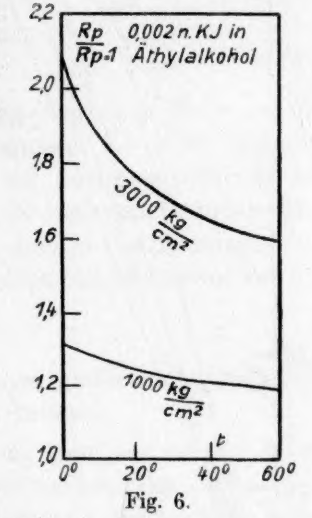


Fig. 6.

Lösungsmittel, dass der Einfluss der Temperatur mit steigender Temperatur abnimmt, dass also die Widerstandsisothermen bei höhern Temperaturen dichter aneinander liegen. In ähnlicher Weise wie der relative Widerstand hängt nun auch die Viskosität von der Temperatur ab. Es besteht zwischen diesen beiden Grössen offenbar der Zusammenhang, dass der Druckeinfluss um so grösser ist, je grösser die Viskosität des Lösungsmittels ist.

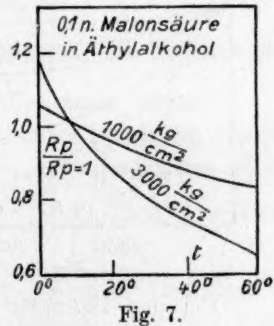
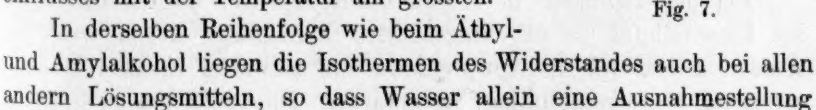


Fig. 7.

Dementsprechend ist beim Amylalkohol, dessen Viskosität[1]) am meisten mit der Temperatur abnimmt, auch die Änderung des Druckeinflusses mit der Temperatur am grössten.

In derselben Reihenfolge wie beim Äthyl- und Amylalkohol liegen die Isothermen des Widerstandes auch bei allen andern Lösungsmitteln, so dass Wasser allein eine Ausnahmestellung



[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. 185 A. 397 (1894).

einnimmt. Da bei steigender Temperatur die anormalen Eigenschaften des Wassers verschwinden, so haben wir für höhere Temperaturen eine Umkehr der Reihenfolge seiner Widerstandsisothermen zu erwarten. Diese werden sich demgemäss zunächst mit steigender Temperatur heben, sich jedoch von einer bestimmten Temperatur an, die G. Tammann auf etwa 150° schätzt, wieder senken.

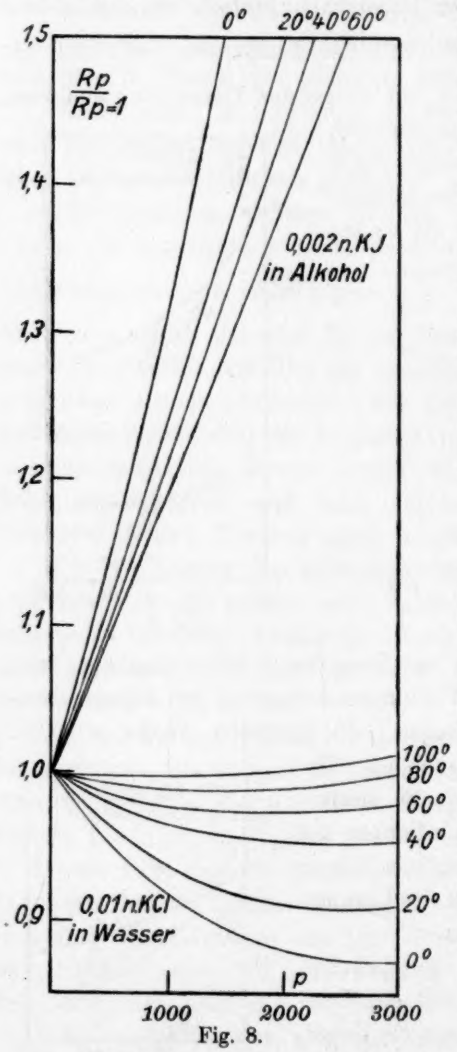


Fig. 8.

Es ist von G. Tammann[1]) darauf hingewiesen worden, dass die Widerstandsisothermen einer schwach dissociierten Lösung von Essigsäure in Wasser sich ausserordentlich wenig mit der Temperatur verschieben. Nach der Formel von Planck:

$$\frac{d \log \operatorname{nat} K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (5)$$

worin K die Dissociationskonstante, ΔV die Volumänderung bei der Dissociation eines Mols des Elektrolyten und R die Gaskonstante bedeutet, nimmt $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$ mit steigender Temperatur ab. Dies müsste bei den Lösungen in Wasser zur Folge haben, dass bei den schwach dissociierten Elektrolyten sich der relative Widerstand stärker mit der Temperatur änderte, als bei den starken. Es ist jedoch, wie gesagt, das Gegenteil der Fall.

Bei den Lösungen in andern Lösungsmitteln, wo die Isothermen der Ionenreibung in der umgekehrten Reihenfolge liegen wie beim Wasser, haben wir dementsprechend für schwache Elektrolyte einen geringern Temperatureinfluss zu erwarten. Dies trifft jedoch nicht zu,

[1]) Wied. Ann. **69**, 767 (1899).

wie Tabelle 22 zeigt. In dieser findet man die Differenz der Werte des Druckeinflusses bei den Temperaturen von 20 und 60°. Es bedeutet hier ΔR die Widerstandsänderung bei einer Drucksteigerung von 1 kg/qcm auf 500 kg/qcm.

Tabelle 22.

$$\left(\frac{\Delta R}{R_{p=1}}\right)_{t=20} - \left(\frac{\Delta R}{R_{p=1}}\right)_{t=60}.$$

	$N(C_2H_5)_4J$,	Malonsäure
Äthylalkohol	0·014	0·073
Amylalkohol	0·164	0·168

Diese Ergebnisse lassen sich mit einem konstanten Werte von ΔV nicht in Übereinstimmung bringen, ebenso nicht mit einer Änderung von ΔV, welche gleich ist der Änderung der Kompressibilität des Lösungsmittels mit der Temperatur, was aus theoretischen Gründen anzunehmen wäre. Leider sind die experimentellen Bestimmungen von ΔV nicht genügend, um auf Grund derselben die Änderung von ΔV mit der Temperatur beurteilen zu können.

Die Ionenreibung verschiedener Elektrolyte gelöst in Äthylalkohol in Abhängigkeit vom Drucke.

Die relative Änderung der Ionenreibung kann aus der des Widerstandes aus unserer Gleichung (2) berechnet werden. Für die Lösungen in Äthylalkohol, bei denen sich der Widerstand beträchtlich ändert, wenden wir die integrierte Form an, aus der sich die relative Ionenreibung ergibt:

$$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}} = \frac{R_p}{R_{p=1}} \cdot \frac{\alpha_p}{\alpha_{p=1}} \cdot \frac{V_{p=1}}{V_p}. \tag{6}$$

Zur Berechnung von $\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$ setzt diese Gleichung die Kenntnis der Änderungen des Dissociationsgrades und des Volumens voraus.

Da bei den hier verwendeten verdünnten Lösungen ($^1/_{30}$- bis $^1/_{500}$-norm.) sich die Kompressibilität der Lösungen nur wenig von der des reinen Alkohols unterscheidet, so können wir für $\frac{V_{p=1}}{V_p}$ die von Amagat[1]) für Äthylalkohol bestimmten Werte benutzen.

Da uns auch für die hier in Betracht kommenden Lösungen die Werte von α für den Druck von 1 kg/qcm bekannt sind, so fehlen uns zur Berechnung der relativen Ionenreibung die Werte von α beim Drucke p.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **29**, (1893).

Diese können wir aus den Werten von $\frac{R_p}{R_{p=1}}$ für die Konzentrationen c_1 und c_2 berechnen, falls wir folgende drei Annahmen machen.

1. Die Plancksche Formel:

$$\frac{d \log \text{nat} K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \tag{5}$$

ist gültig, und der ΔV-Wert in dieser Formel ist bei grossen Verdünnungen unabhängig von der Konzentration.

2. Die Ionenreibung ist bei grossen Verdünnungen unabhängig von der Konzentration.

3. Die Kompressibilität der verdünnten Lösungen ist ebenfalls unabhängig von der Konzentration, was schon oben angenommen wurde.

Die zweite und dritte Bedingung liefert uns die Gleichungen:

$$\left(\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}\right)_{c_1} = \left(\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}\right)_{c_2} \tag{7}$$

und:

$$\left(\frac{V_{p=1}}{V_p}\right)_{c_1} = \left(\frac{V_{p=1}}{V_p}\right)_{c_2}, \tag{8}$$

wobei sich die Werte in den Klammern auf denselben Elektrolyten in den verschiedenen Konzentrationen c_1 und c_2 beziehen. Mit Hilfe von (6) erhalten wir hieraus die Beziehung:

$$\left(\frac{\alpha_p}{\alpha_{p=1}} \cdot \frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{c_1} = \left(\frac{\alpha_p}{\alpha_{p=1}} \cdot \frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{c_2}, \tag{9}$$

in der uns alle Grössen bis auf $(\alpha_p)_{c_1}$ und $(\alpha_p)_{c_2}$ bekannt sind. Zur Berechnung dieser beiden Werte haben wir noch eine zweite Beziehung nötig. Diese wird uns durch unsere erste Bedingung geliefert. Da die rechte Seite der Planckschen Formel von der Konzentration unabhängig sein soll, so muss es auch die linke sein. Wir erhalten somit nach der Integration der Gleichung (5):

$$\left(\frac{K_{p=1}}{K_p}\right)_{c_1} = \left(\frac{K_{p=1}}{K_p}\right)_{c_2}. \tag{10}$$

Hierin brauchen wir nur die Werte von K durch die Werte von α nach der Gleichung:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K \tag{11}$$

zu ersetzen. Da V, das Volumen, in dem ein Mol des Elektrolyten gelöst ist, bekannt ist, so führen wir damit keine neuen Unbekannten ein, und die Gleichung (10) gibt uns somit die zweite Beziehung zur Berechnung der beiden Unbekannten $(\alpha_p)_{c_1}$ und $(\alpha_p)_{c_2}$. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Gleichung (10) unabhängig ist von der Gültig-

keit des **Ostwald**schen Verdünnungsgesetzes. Falls dieses gilt, würde sie sich nur zu der Beziehung:

$$(K_p)_{c_1} = (K_p)_{c_2}$$

vereinfachen.

Auf diese Weise wurden die Werte von α für zwei Konzentrationen und den Druck von 2000 kg/qcm berechnet und daraus $\frac{\eta_{p=2000}}{\eta_{p=1}}$ bestimmt, welche Grösse ja nach der Voraussetzung für beide Konzentrationen denselben Wert haben soll.

Mit den jetzt bekannten Werten von $(\alpha_{p=2000})_{c_1}$ und $(\alpha_{p=1})_{c_1}$, oder mit denen von $(\alpha_{p=2000})_{c_2}$ und $(\alpha_{p=1})_{c_2}$ ist es möglich, ΔV aus der integrierten **Planck**schen Gleichung zu berechnen. Zur Ausführung der Integration ist es notwendig, die Abhängigkeit von ΔV vom Drucke zu kennen. Diese kann in genügender Annäherung durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\Delta V_p = \Delta V_{p=1}(1 - 0{\cdot}0_4 864 p + 0{\cdot}0_7 128 p^2) \qquad (12)$$

Hierbei ist angenommen, dass ΔV sich ebenso mit dem Drucke ändert, wie das Volumen des Alkohols.

Es ergaben sich so die folgenden Werte für ΔV bei 20°.

KJ	6·19,
NaJ	6·27,
$N(C_2H_5)_4J$	6·30.

Um die frühere Berechnung, wie sie für $\alpha_{p=2000}$ ausgeführt worden war, nicht zu wiederholen, und um gleichzeitig eine Prüfung unserer Voraussetzungen zu haben, wurden mit den obigen ΔV-Werten die Dissociationsgrade für die andern Drucke ($p = 1000$ und $p = 2000$) berechnet, aus denen sich dann wiederum $\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$ ergab. Die Ergebnisse dieser Berechnungen finden sich in Tabelle 23.

Wir haben zu erwarten, dass die Werte von $\left(\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}\right)_{c_1}$ und $\left(\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}\right)_{c_2}$ nicht nur für 2000 kg/qcm die gleichen sind, für welchen Druck dies ja nach unserer Voraussetzung der Fall ist, sondern auch für 1000 und 3000 kg/qcm. Diese Forderung ist, wie die Tabelle zeigt, ziemlich gut erfüllt.

Für KJ und NaJ weichen die Kurven der Ionenreibung nur wenig voneinander ab. Die Differenzen betragen nur wenige Prozente der relativen Änderung der Ionenreibung. In Wasser hingegen unterscheidet sich der Druckeinfluss der beiden Elektrolyte um mehr als

Tabelle 23.

KJ in Äthylalkohol.

p	$\frac{R_p}{R_{p=1}}$		$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$		α_p	
	0·002-norm.	0·02-norm.	0·002-norm.	0·02-norm.	0·002-norm.	0·02-norm.
1	1·000	1·000	1·000	1·000	0·78	0·55
1000	1·239	1·171	1·393	1·380	0·814	0·593
2000	1·494	1·402	1·817	1·817	0·842	0·632
3000	1·752	1·654	2·268	2·347	0·867	0·670
			NaJ in Äthylalkohol.			
1	1·000	1·000	1·000	1·000	0·855	0·635
1000	1·272	1·210	1·412	1·392	0·881	0·678
2000	1·555	1·449	1·806	0·806	0·901	0·716
3000	1·857	1·704	2·322	2·343	0·918	0·750

$N(C_2H_5)_4J$ in Äthylalkohol.

p	$\frac{R_p}{R_{p=1}}$		$\frac{\eta_p}{\eta_{p=1}}$		α_p	
	0·002-norm.	0·01-norm.	0·002-norm.	0·01-norm.	0·002-norm.	0·01-norm.
1	1·000	1·000	1·000	1·000	0·72	0·54
1000	1·292	1·242	1·468	1·433	0·759	0·578
2000	1·587	1·512	1·968	1·968	0·792	0·624
3000	1·895	1·822	2·516	2·601	0·821	0·662

16%. Der prozentische Unterschied des Druckeinflusses für die einzelnen Ionen ist in Wasser demnach bedeutend grösser als in Alkohol.

Tetraäthylammoniumjodid, dessen Lösung in Wasser nicht hierauf untersucht worden ist, erfährt in Alkohol einen grössern Druckeinfluss als *KJ* und *NaJ*. Da sich der Druckeinfluss auf die Reibung des Elektrolyten additiv aus den Werten des Druckeinflusses auf die einzelnen Ionen zusammensetzt, so ist hieraus zu schliessen, dass das Ion $N(C_2H_5)_4'$ eine grössere relative Änderung der Ionenreibung erfährt als die Ionen K' und Na'. Dies schliesst sich der von F. Körber gefundenen Regel an, dass die relative Zunahme der Ionenreibung im allgemeinen um so grösser wird, je grösser das Molekulargewicht des Ions ist.

Der Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Für Lösungen von starken und schwachen Elektrolyten in Wasser lässt sich die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration nach den Untersuchungen von Röntgen und G. Tammann[1]) leicht übersehen.

[1]) „Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen." Hamburg und Leipzig 1907, S. 155.

Stellt man die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration graphisch dar, so erhält man drei voneinander verschiedene Kurventypen: für starke, mittlere und schwache Elektrolyte. Bei den starken Elektrolyten kommen nur die beiden Glieder $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ und $\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$ der Formel (1) in Betracht, da $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ zunächst gleich Null ist. Jene beiden ändern sich in den Grenzen von 0·001 bis 0·5-norm. sehr wenig. Bei grössern Konzentrationen nimmt $\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$ ab und $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ zu, und zwar schneller, als $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ wächst, so dass sich der Druckeinfluss auf das Leitvermögen verringert.

Für die schwachen Elektrolyte haben wir zu berücksichtigen, dass durch das Auftreten des Gliedes $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$, welches das Leitvermögen verbessert, der Druckeinfluss im Vergleich zu den starken Elektrolyten vergrössert wird, so dass wir die Kurve III (Fig. 9) erhalten. Da bei den Elektrolyten mittlerer Stärke $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ in grosser Verdünnung gering ist und erst bei mittlern Konzentrationen grössere Werte annimmt, so erhalten wir für diese ein Maximum des Druckeinflusses (Kurve II, Fig. 9).

Wollen wir für die Lösungen in Alkohol dieselben Betrachtungen anstellen, so haben wir dabei das abnorme Verhalten des Wassers zu berücksichtigen.

Für die starken Elektrolyte in Alkohol haben wir ebenfalls zunächst eine Unabhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration zu erwarten. Jedoch ist der Druckeinfluss auf das Leitvermögen hier negativ, da $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie beim Wasser, und die Zunahme der Ionenreibung die Abnahme des Volumens bei weitem überwiegt. Bei grossen Konzentrationen, bei denen $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ erhebliche Werte annimmt, und bei denen der Druckeinfluss auf die Ionenreibung zu wachsen beginnt, kann die Kurve sowohl zu kleinern als auch zu grössern negativen Werten gehen.

Es ist der Typus dieser Kurve (IV, Fig. 9) jedoch nicht zu verwirklichen, da es in Alkohol wirklich „starke“ Elektrolyte nicht gibt, diese vielmehr einen Dissociationsgrad aufweisen, wie er in Wasser den Elektrolyten mittlerer Stärke entspricht.

Für die mittlern Elektrolyte (Kurve V, Fig. 9), denen wir die hier untersuchten NaJ, KJ und $N(C_2H_5)_4J$ zuzurechnen haben, wird der Einfluss von $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$ erst bei sehr grossen Verdünnungen verschwinden.

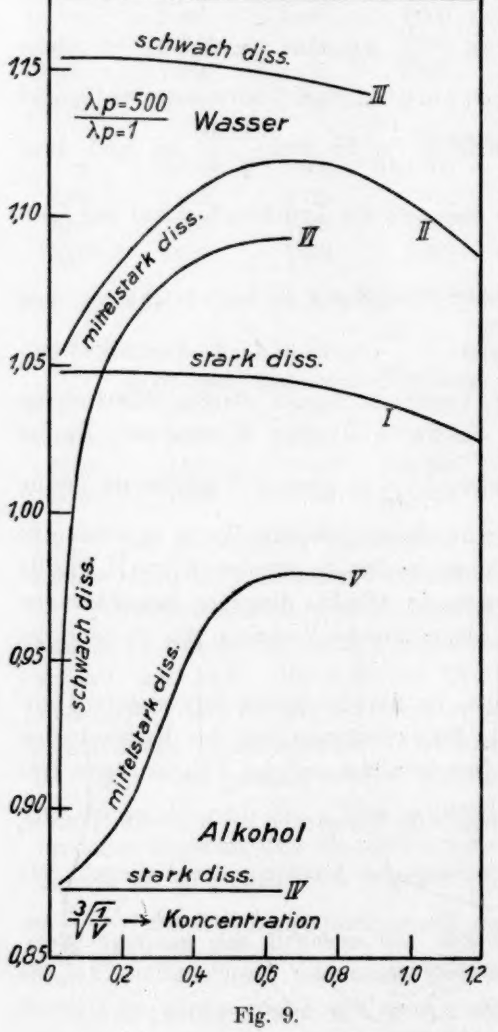


Fig. 9.

Infolgedessen geht der Druckeinfluss schon bei starken Verdünnungen von grössern zu geringern negativen Werten. Wenn bei höhern Konzentrationen die Vergrösserung der Ionenreibung die Verbesserung des Leitvermögens durch die Ionenvermehrung überwiegt, so kann sich auf dieser Kurve ein Maximum ausbilden wie auf Kurve II. Für kleine Konzentrationen ist diese Kurve (V, Fig. 9) für alle Lösungen von NaJ, KJ und $N(C_2H_5)_4J$ verwirklicht.

Bei schwachen Elektrolyten wurde der Druckeinfluss in Abhängigkeit von der Konzentration durch die Kurve VI (Fig. 9) wiedergegeben, denn in ganz verdünnten Lösungen müsste sich der Druckeinfluss auf das Leitvermögen schwacher Elektrolyte dem der starken Elektrolyte nähern. Bei mittlern Konzentrationen kann der Druckeinfluss sogar positiv werden ($^1/_{10}$-norm. Malonsäure), da $\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p}$ die relative Zunahme der Ionenreibung, $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$, überwiegt. Bei konzentrierten Lösungen, in denen der Einfluss auf die Ionenreibung alle andern Glieder zu übertreffen beginnt, wird die Kurve des Druckeinflusses wieder fallen.

Der Einfluss des Druckes auf den Widerstand in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Um die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf den Widerstand vom Lösungsmittel zu erfahren, wurden die Lösungen ein und desselben Elektrolyten, Tetraäthylammoniumjodid, in elf verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es wurde dieses Salz gewählt, weil es sich nach den Untersuchungen von P. Walden in genügender Menge in den verschiedenen Flüssigkeiten löst und in weitgehendem Masse in diesen dissociiert ist[1]). In allen Lösungsmitteln, ausser in Äthylalkohol, wurde nur eine Konzentration untersucht. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen $^1/_{10}$- bis $^1/_{400}$-norm. und waren deshalb so gewählt, damit der Dissociationsgrad ungefähr denselben Wert besass. Dieser lag bei den untersuchten Lösungen zwischen 0·5 und 0·8[2]). Die Änderung des Dissociationsgrades lässt sich mit Hilfe der Planckschen Gleichung berechnen. Wenn wir als ungefähren Wert für ΔV 6 ccm annehmen, wie man ihn etwa aus dem Druckeinflusse auf den Widerstand von Lösungen in Äthylalkohol berechnen kann, so ergibt sich die relative Änderung des Dissociationsgrades bei einer Drucksteigerung von 500 kg/qcm für die untersuchten Lösungen zu 4·4 bis 2·0 %. Die relative Volumänderung beträgt bei derselben Drucksteigerung für die verschiedenen Lösungsmittel, soweit sie bekannt ist (Alkohole und Aceton) etwa 4 % und variiert bei diesen Stoffen noch nicht um 1 %. Nehmen wir bei den untersuchten Lösungsmitteln für den Einfluss der Volumänderung auf den Widerstand Schwankungen von 2 % an, so variiert die Summe $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta V}{V}$ für eine Drucksteigerung von 500 kg/qcm von Lösungsmittel zu Lösungsmittel noch nicht um 4·4 %. Demgegenüber schwankt $\frac{\Delta R}{R}$ zwischen 9 % (Methylalkohol) und 49 % (Anisaldehyd). Man sieht also, dass der Unterschied, den die verschiedenen Lösungen bezüglich ihres Druckeinflusses zeigen, in erster Linie von der Änderung der Ionenreibung bestimmt wird, und dass die Änderungen des Volumens und des Dissociationsgrades hier nur von nebensächlicher Bedeutung sind.

Auf Grund zweier Tatsachen haben wir zu vermuten, dass bei ein und demselben Elektrolyten der Druckeinfluss auf den Widerstand pro-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 222 (1906); **55**, 683 (1906).

[2]) Nur die Lösung in Amylalkohol besitzt einen geringern Dissociationsgrad (0·1 bis 0·2). Daher kann diese Lösung nicht ohne weiteres mit den übrigen verglichen werden.

portional der Grösse des Widerstandes selbst anwächst. Diese Tatsachen sind folgende: Wir sehen, dass $\frac{\Delta R}{\Delta p}$ mit steigendem Drucke ansteigt, mit dem auch die Zähigkeit des Lösungsmittels wächst, und ausserdem, dass $\frac{\Delta R}{\Delta p}$ mit steigender Temperatur abnimmt, weil mit wachsender Temperatur die Zähigkeit abnimmt. Der Druckeinfluss auf den Widerstand vergrössert sich also mit wachsender Zähigkeit. Da bei gleicher Ionenkonzentration der Widerstand durch die Grösse der Ionenreibung bedingt wird, so war zu vermuten, dass $\frac{\Delta R}{\Delta p}$ bei demselben Elektrolyten proportional mit dem Widerstande wächst, dass also eine Gleichung von folgender Form gilt:

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dp} = \beta, \tag{13}$$

worin β eine Konstante bedeutet. Integriert man diese Gleichung, so ergibt sich:

$$\log\frac{R_p}{R_{p=1}} = \beta p. \tag{14}$$

Um diese Gleichung auf ihre Gültigkeit zu prüfen, wurden die Werte von $\log\frac{R_p}{R_{p=1}}$ in Abhängigkeit vom Drucke graphisch dargestellt. Wie die Fig. 10 für die Temperatur von 60° zeigt, stellen diese Kurven in der Tat gerade Linien dar, wie es die obigen Gleichungen verlangen, oder weichen doch nur wenig von solchen ab. Die von der geraden Linie abweichenden Kurven sind mit Ausnahme der Isothermen des Anisaldehyds konkav zur Druckachse gekrümmt. Ihr Verlauf lässt sich wiedergeben, wenn man auf der rechten Seite der Gleichung (15) noch ein Glied hinzufügt, das von p^2 abhängig ist, so dass die Gleichung für die konkav zur Druckachse gekrümmten Isothermen die folgende Form gewinnt:

$$\log\frac{R_p}{R_{p=1}} = \beta p - \gamma p^2. \tag{15}$$

Die Konstanten β und γ sind in Tabelle 24 angegeben. Die Isothermen des Anisaldehyds, die eine, mit sinkender Temperatur zunehmende Krümmung konvex zur Druckachse zeigen, lassen sich durch eine solche Gleichung mit zwei Konstanten nur mangelhaft wiedergeben. Tabelle 24 enthält daher nur die Konstanten für Isothermen, die entweder gar keine oder eine Krümmung konkav zur Druckachse aufweisen.

Tabelle 24.

Lösungsmittel	t	β	γ
Benzylcyanid	60	$0{\cdot}0_8 1705$	$0{\cdot}0_8 15$
	40	1965	0
	20	2335	0
Nitrobenzol	60	1652	0
	40	1940	0
	20	2170	0
Furfurol	60	160	46
	40	179	40
	20	201	20
Benzaldehyd	60	1384	0
	40	1635	0
	20	1940	0
Essigsäureanhydrid	60	1545	85
	40	163	73
	20	178	62
Aceton	60	085	0
	40	095	09
	20	1062	21
	0	1070	24
Glycerin	60	2122	77
	40	2497	98
	20	2988	$0{\cdot}0_7 147$
	0	3500	213
(Isoamylalkohol)	20	1784	$0{\cdot}0_8 22$
Äthylalkohol	60	0775	13
	40	089	30
	20	0952	28
	0	1046	31
Methylalkohol	60	070	37
	40	0764	49
	20	0784	36
	0	0860	24

Die grösste Abweichung zwischen den gefundenen und den mit den obigen Konstanten berechneten Werten von $\frac{R_p}{R_{p=1}}$ beträgt 1%.

Wie man sieht, nimmt β in allen Fällen mit sinkender Temperatur zu, während γ teils zu-, teils abnimmt. Es scheint demnach für jedes Lösungsmittel einen Temperaturbereich zu geben, in welchem der Logarithmus des relativen Widerstandes proportional dem Drucke ist.

Von besonderem Interesse ist die Beziehung des grössten Wertes des Druckeinflusses, β, zur Viskosität des Lösungsmittels. Es gilt hierfür die folgende Gleichung: (16

$$\beta = 0{\cdot}000106 + 0{\cdot}00561 \, . \, Z,$$

worin Z die Zähigkeit des Lösungsmittels bedeutet.

In Tabelle 25 sind die nach dieser Formel berechneten Werte von β mit den gefundenen Werten, wie sie Tabelle 24 gibt, verglichen (für 20°). Für Anisaldehyd wurde in dieser Tabelle unter β ebenfalls der grösste Wert des Druckeinflusses, der hier zwischen 500 und 1000 kg|qcm liegt, verzeichnet.

Tabelle 25.

Lösungsmittel	Z	β gef.	β ber.
	Normale und wenig associierte Stoffe		
Anisaldehyd	0·056	$0{\cdot}0_3420$	$0{\cdot}0_3420$
Benzylcyanid	0·022	$0{\cdot}0_3234$	$0{\cdot}0_3229$
Nitrobenzol	0·020	$0{\cdot}0_3217$	$0{\cdot}0_3218$
Furfurol	0·017	$0{\cdot}0_3204$	$0{\cdot}0_3201$
Benzaldehyd	0·016	$0{\cdot}0_3194$	$0{\cdot}0_3196$
Essigsäureanhydrid	0·010	$0{\cdot}0_3178$	$0{\cdot}0_3162$
Aceton	0·003	$0{\cdot}0_3106$	$0{\cdot}0_3123$
	Stark associierte Stoffe		
Glycerin	7·0	$0{\cdot}0_3300$	$0{\cdot}0_393$
(Isoamylalkohol)	0·042	$0{\cdot}0_3178$	$0{\cdot}0_3342$
Äthylalkohol	0·012	$0{\cdot}0_3095$	$0{\cdot}0_3173$
Methylalkohol	0·006	$0{\cdot}0_3078$	$0{\cdot}0_3140$

Wie man sieht, gilt die Gleichung (16) nur für die wenig oder nicht associierten Stoffe. Für diese steigt der Druckeinfluss linear mit der Zähigkeit des Lösungsmittels an. Die stark associierten Stoffe befolgen jene Gleichung überhaupt nicht. Bei ihnen ist der gefundene Druckeinfluss bei weitem geringer, als es die Gleichung (16) verlangt. Schon Aceton, das mittelstark associiert ist, zeigt eine Abweichung in dieser Richtung.

Innerhalb der Gruppe der stark associierten Stoffe steigt allerdings auch der Druckeinfluss mit wachsender Zähigkeit an. Jedoch bestimmt hier neben der Zähigkeit der Associationsgrad die Grösse des Druckeinflusses, so dass die für die nichtassociierten Stoffe geltende Gesetzmässigkeit hierdurch teilweise verdeckt wird. So ist beim Wasser, das den grössten Associationsfaktor aufweist, der Druckeinfluss auf einen negativen Wert herabgedrückt, und zwar ist diese Verringerung des Druckeinflusses bei den tiefsten Temperaturen, wo der Associationsgrad seinen grössten Wert hat, am bedeutendsten, wie aus der umgekehrten Reihenfolge der Isothermen zu schliessen ist.

Eine Deutung der hier auftretenden Beziehungen ergibt sich aus folgenden Vorstellungen. Bei den nicht associierten Stoffen wird die Änderung des Widerstandes mit steigendem Drucke herbeigeführt durch die Abnahme des Kovolumens, wodurch die Flüssigkeitsteilchen und Ionen in ihrer Beweglichkeit beschränkt werden. Die Zunahme der

Reibung mit steigendem Drucke ist um so grösser, je geringer der den Molekeln zu ihrer Bewegung zur Verfügung stehende Raum an und für sich schon ist. Bei den associierten Stoffen wird neben dieser Verringerung des Kovolumens offenbar noch eine Veränderung der Molekülgrösse vor sich gehen, die ebenfalls mit einer Änderung der innern Reibung verknüpft ist. Beide Vorgänge superponieren sich in ihrer Wirkung auf die Ionenreibung. Wie wir gesehen haben, liegen bei den associierten Stoffen die Abweichungen alle nach derselben Seite: der Druckeinfluss ist geringer als es ihrer Zähigkeit entspricht. Demnach geht die Änderung des Molekularzustandes bei Steigerung des Druckes in der Richtung, dass die innere Reibung dabei abnimmt. Da im allgemeinen die Zähigkeit von verschiedenen Flüssigkeiten um so grösser ist, je grösser ihre Moleküle sind, so können wir annehmen, dass diese Verringerung der innern Reibung in einer Aufspaltung der Polymolekel besteht. Diese Vermutung wird in der Tat bestätigt durch Untersuchungen über die Änderung der Fluidität mit der Temperatur, die von Eugene E. Bingham und Miss J. Peachy Harrison[1]) an einer grossen Zahl von normalen und associierten Flüssigkeiten angestellt worden sind. Hierbei zeigte es sich, dass die Flu-

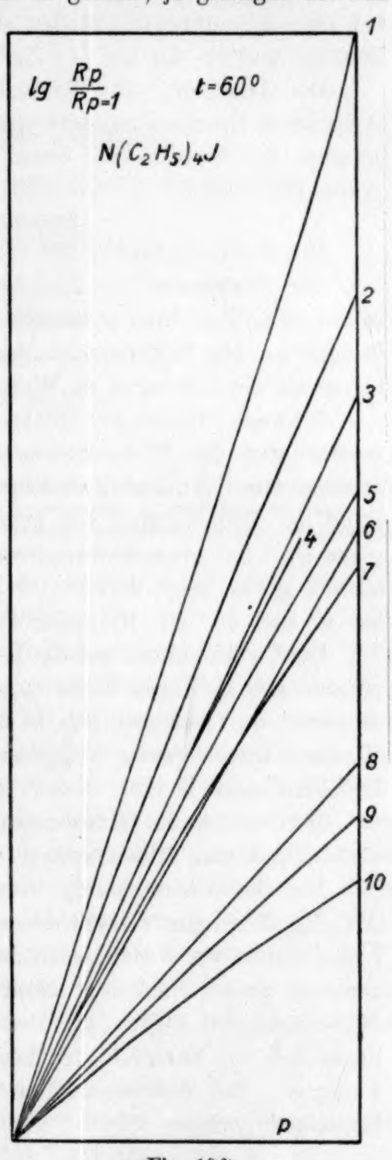


Fig. 10[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 1 und **66**, 238 (1909).

[2]) Die Zahlen an den Kurven geben die Lösungsmittel an: 1. Anisaldehyd, 2. Glycerin, 3. Benzylcyanid, 4. Nitrobenzol, 5. Furfurol, 6. Benzaldehyd, 7. Essigsäureanhydrid, 8. Aceton, 9. Äthylalkohol, 10. Methylalkohol.

idität der nichtassociierten Stoffe mit der Temperatur linear ansteigt, dass bei allen associierten Stoffen aber ausserdem noch ein Zuwachs der Fluidität auftritt, der auf den Zerfall der Polymolekel zurückzuführen ist.

Die Annahme, dass die Molekülgrösse der associierten Stoffe mit steigendem Drucke abnimmt, wird offenbar durch die anormalen Eigenschaften des Wassers und deren Verschwinden mit steigendem Drucke gestützt.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

Der Widerstand der Lösungen von stark associierten Elektrolyten in den elf untersuchten organischen Lösungsmitteln nimmt mit steigendem Drucke zu. Die Widerstandsänderung ist in allen Fällen weit beträchtlicher als bei Lösungen in Wasser.

Schwach dissociierte Elektrolyte zeigen einen geringern Druckkoeffizienten des Widerstandes als die starken Elektrolyte. Bei der Lösung von $^1/_{10}$-norm. Malonsäure in Äthylalkohol nimmt der Widerstand bei Temperaturen von etwa 8^0 aufwärts mit steigendem Drucke sogar ab. Bei etwa 8^0 verschwindet der Druckkoeffizient. In Amylalkohol gelöst, zeigt derselbe Elektrolyt bei der gleichen Konzentration bei 40 und 60^0 ein Minimum des Widerstandes.

Der Druckeinfluss auf die Ionenreibung nimmt mit steigender Temperatur ab. Es liegen daher die Isothermen des Widerstandes bei allen untersuchten Lösungsmitteln in der umgekehrten Reihenfolge wie beim Wasser. Mit steigender Temperatur wird der Temperaturkoeffizient des Druckeinflusses kleiner.

Mit wachsender Konzentration der Lösungen nimmt der Druckeinfluss auf den Widerstand ab.

Bei der Untersuchung desselben stark dissociierten Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ in zehn verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich, dass der Logarithmus des Widerstandes in vielen Fällen streng, in andern angenähert proportional dem Drucke ansteigt. Der Druckeinfluss auf den Widerstand bei 20^0 wächst bei den nichtassociierten Lösungsmitteln linear mit der Zähigkeit der Lösungsmittel bei dieser Temperatur und 1 kg/qcm. Bei den associierten Lösungsmitteln ist der Druckeinfluss bedeutend geringer.

Zum Schlusse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Tammann, für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Photochemische Studien.

I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff.

(Erste Mitteilung.)

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 10.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Schuyten[1]) berichtet, dass E. Humbert schon im Jahre 1856 die Zersetzlichkeit der Jodoformlösung bei Belichtung gefunden hat. Viele Forscher haben nachher mit dieser Lichtreaktion sich mehr oder weniger ausführlich beschäftigt und auch interessante Befunde erhalten. Die erste ausführliche Untersuchung stammt von Hardy und Willcocq[2]). Diese Forscher haben gefunden, dass Jodoform, in Chloroform, bzw. in Benzol gelöst, bei Belichten Jod ausscheidet, dass es auf Oxydation beruht und beim Abblenden des einwirkenden Lichtes eine Nachwirkung ergibt. Im Dunkeln sei die Jodoformlösung beständig. Aber durch Zusatz von Salzen, die ein einwertiges Anion enthalten (Cl', NO_3'), schreitet die Reaktion auch im Dunkeln vorwärts. Zusatz der Salze, die ein zweiwertiges Anion enthalten (SO_4'', CO_3''), verzögern wieder diesen Vorgang.

Ähnliches hat auch E. van Aubel[3]) beobachtet.

N. Schoorl und L. van der Berg[4]) finden wieder, dass die Zersetzung auch im Dunkeln, nämlich bei Temperaturerhöhung stattfindet.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1900, II, 1007.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 347 (1904); **57**, 347 (1905); Proc. Roy. Soc. London **72**, 200; Chem. Zentralbl. 1903, II, 700.

[3]) Phys. Zeitschr. **4**, 127; **5**, 673 (1907).

[4]) Pharm. Weekblad **42**, 297; **43**, 2—8, 8—10.

Sie versuchten, den Mechanismus der Zersetzung zu bestimmen, und fanden, dass 20 % des angewandten Jodoforms sich nach dem Schema:

$$2\,CHJ_3 + 5\,O = 2\,CO_2 + H_2O + 6\,J$$

zersetzen, und die übrigen 80 % nach:

$$2\,CHJ_3 + 3\,O = 2\,CO + H_2O + 6\,J.$$

Dabei sprechen sie die Vermutung aus, dass diese Reaktion in folgenden Stufen verläuft:

$$1.\ CHJ_3 + O = COJ_2 + HJ;\quad 2.\ COJ_2 = CO + J_2;$$
$$3.\ 2\,HJ + O = H_2O + J_2.$$

Bela Szilard[1]) hat auch diese Reaktion einer eingehenden Untersuchung unterworfen; findet ebenfalls die Nachwirkung (als Lösungsmittel wurde Chloroform genommen), dann weiter noch, dass, wenn für die dauernde Zufuhr des Sauerstoffs gesorgt wurde, die Reaktion bis zu vollständiger Zersetzung des Jodoforms geht, und dass die Jodausscheidung nach folgender empirischer Formel stattfindet:

$$J = \frac{1 - l^{-bt}}{Ja - O}.$$

Die oben erwähnten Untersuchungen wurden entweder im Sonnenlichte oder im Kohlenbogenlichte ausgeführt. Aber Hardy und Willcocq[2]), und W. Jorissen und W. Ringer[3]) haben mitunter auch noch gefunden, dass auch Röntgenstrahlen auf diese Reaktion einwirken. Ebenso auch die Ra-Strahlen und hauptsächlich die β-Strahlen; die γ-Strahlen waren viel schwächer. Und scheinbar ist der Mechanismus der Zersetzung unter Einwirkung dieser Strahlenarten ein anderer, als bei gewöhnlichem Lichte.

Schon dieser Befund, dass Jodoformlösung gegen so grosses Schwingungsintervall von den sichtbaren Strahlen bis zu den kürzesten Röntgenstrahlen und sogar gegen β-Strahlen empfindlich ist, macht diese Reaktion interessant und zur weitern Untersuchung wünschenswert, um so mehr, als die quantitative Erforschung der Kinetik noch sehr mangelhaft ausgeführt worden ist.

Aber es gibt auch noch etwas, was insbesondere den Verfasser zur weitern Untersuchung dieser Reaktion veranlasst hat, das ist die Erscheinung der Nachwirkung, die dieser Reaktion nach Befunden aller oben genannten Forscher so eigentümlich ist. Bei genauerer Betrachtung des vorliegenden experimentellen Materials ergibt sich folgendes Bild.

Bei Zimmertemperatur geht die Reaktion im Dunkeln nicht. Nach

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 127 (1906).

[2]) Loc. cit.

[3]) Chem. Weekblad **2**, 799 (1905); Arch. Kurland, sc. ex. et nat. [2] **12**, 157 (1907).

der Belichtung und dem Verdunkeln schreitet sie weiter fort, aber mit geringer Geschwindigkeit. Dies bedeutet, dass wir es hier nicht mit einer reinen photokatalytischen Reaktion zu tun haben, bei der nach dem Verdunkeln die Geschwindigkeit entweder Null oder auch vor der Belichtung der stattfindenden Dunkelreaktion gleich ist. Es ist auch keine reine indirekte photochemische Katalyse[1]) vorhanden. Denn bei derselben muss die Reaktion nach Verdunkeln mit derselben Geschwindigkeit fortschreiten wie im Lichte, falls der gebildete Katalysator, der eben die Reaktion verursacht, keinen Veränderungen mit der Zeit unterliegt (wie es beim Wasserstoffperoxyd, das mit Blutlaugensalz vermischt ist, von Kistiakowsky[2]) konstatiert worden ist).

Im gegebenen Falle trifft beides nicht zu. Also haben wir es hier mit einem komplizierteren Vorgang zu tun, und im aller einfachsten Falle kann man eine Kombination beider Vorgänge — reiner photokatalytischen und reiner indirekten Katalyse — erwarten. Das Prinzip der Additivität der photochemischen Reaktion, das von mir[3]) als das dritte Grundgesetz bezeichnet worden ist, gestattet uns, die verschiedenen Vorgänge getrennt voneinander zu untersuchen. Es war also nur die Frage der experimentellen Geschicklichkeit, diese zu trennen und beide kinetisch quantitativ zu verfolgen. Die weitere Vervollkommnung und Verfeinerung der experimentellen Technik, in diesem Falle des Lichtthermostaten, hat es möglich gemacht, diesen Fall experimentell quantitativ zu untersuchen, und im weitern wird über die erhaltenen Resultate berichtet.

2. Beschreibung der Versuchsmethode und des Apparates.

Die Ausscheidung des Jods aus dem Jodoform ist ein Oxydationsvorgang und findet nur in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff statt. Dabei muss das Jodoform in gelöstem Zustande sein. Trocken ist es lichtbeständig, und, wie die Vorversuche ergeben haben, erleidet es unter der Einwirkung des Lichtes der Quarzlampe keine Veränderung.

Die Versuchsanordnung musste so getroffen werden, dass man die Geschwindigkeit der Zersetzung nach der zeitlichen Veränderung entweder einer der Reaktionskomponenten (also CHJ_3 oder O_2) oder nach den Bildungsprodukten (CO, CO_2, H_2O, J) misst. Aus den Versuchen von Schoorl und Berg[4]) ist zu ersehen, wie kompliziert der Mechanismus dieser Reaktion ist, und dass man in der Wahl des Messfaktors

[1]) Plotnikow, Photochemie, S. 108. Verlag Knapp, Halle a. S. 1910.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 431 (1900).
[3]) loc. cit. [4]) loc. cit.

sehr vorsichtig sein muss. Die Veränderung des Jodoforms analytisch zu verfolgen, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und deshalb fällt diese direkte Methode fort. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption nach der Volumenabnahme desselben zu bestimmen, stösst in diesem Falle auf Schwierigkeiten, da während der Reaktion sich neue gasförmige Produkte, nämlich CO, CO_2 bilden, und demnach die Volumenveränderung (in diesem Falle sogar Vergrösserung) keine einheitlich definierte Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Wasser kommt hier nicht in Betracht. Also bleibt nur das Jod als Messfaktor übrig. Demnach wurde auch só verfahren und die Geschwindigkeit der Zersetzung des Jodoforms nach der ihr äquivalenten Bildungsgeschwindigkeit des Jods titrimetrisch verfolgt.

In der Einleitung wurde die Kompliziertheit des Reaktionsmechanismus besprochen und auch die Möglichkeit hervorgehoben, dass es sich im aller einfachsten Falle um eine Summe zweier verschiedener Vorgänge handelt. Jeder von diesen hat seinen eigenen Reaktionsverlauf, und die beiden decken gut übereinander. Um nun die beiden Vorgänge voneinander getrennt untersuchen zu können, musste die allereinfachste Versuchsanordnung gewählt werden, nämlich der lineare Reaktionsverlauf. Haben wir einmal in allen Fällen die Reaktionsordnung Null, so ist es nicht schwer, die Geschwindigkeitskonstante der beiden Teilvorgänge zu bestimmen. Diese Einfachheit der Versuchsanordnung wird natürlich auf Kosten der technischen Kompliziertheit des Apparates erzielt. Es handelt sich lediglich darum, die Konzentration des Sauerstoffs im Lichtthermostaten konstant zu halten. Nimmt man noch die Jodoformkonzentration im Überschusse zu der Sauerstoffkonzentration, so ist die Aufgabe gelöst. Ein derartiger Lichtthermostat mit T-Rührer-Zerstäuber ist schon gelegentlich einer Untersuchung konstruiert und beschrieben worden[1]).

Dieser Apparat war aber noch sehr unvollkommen. Der T-Rührer zerbrach oft, und das Auseinandernehmen und Aufbauen des ganzen Apparates nahm immer sehr viel Zeit in Anspruch und stellte sehr oft die Geduld auf harte Probe. Das war sehr nachteilig nicht nur für das schnelle und regelmässige Experimentieren, sondern auch für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Versuche. Deshalb musste ich erst den Apparat zu solcher Vollkommenheit bringen, dass alle oben erwähnten Nachteile hinfällig wurden. Nach einem Jahre anstrengender Arbeit ist es auch gelungen, einen solchen zu bauen, und die Figg. 1 und 2 stellen

[1]) Plotnikow, Kinetik der photoch. Reakt. Mag.-Diss. Moskau 1908 (russ.); Luther und Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 513 (1908).

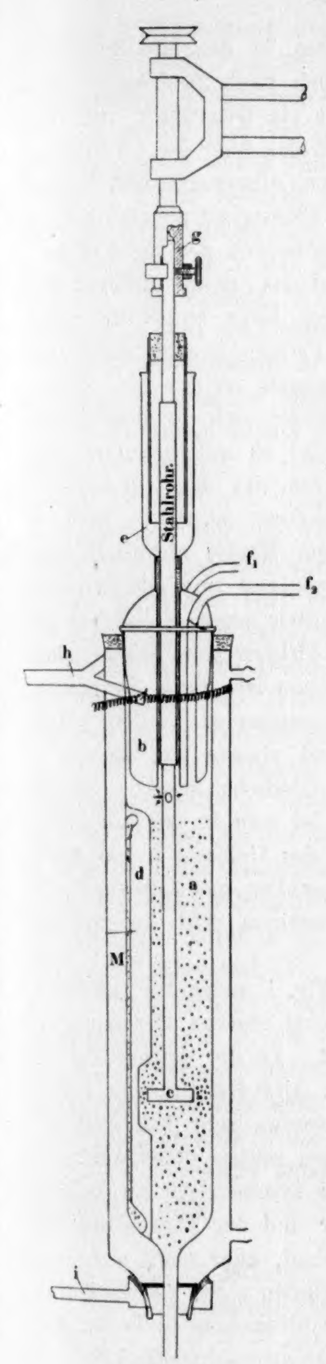


Fig. 1.

diesen Lichtthermostat in seiner letzten Ausführung dar[1]). Da er wesentliche Veränderungen erfahren hat, so folgt hier eine ausführliche Beschreibung desselben. In Fig. 1 ist der Hauptteil des ganzen Apparates gezeich-

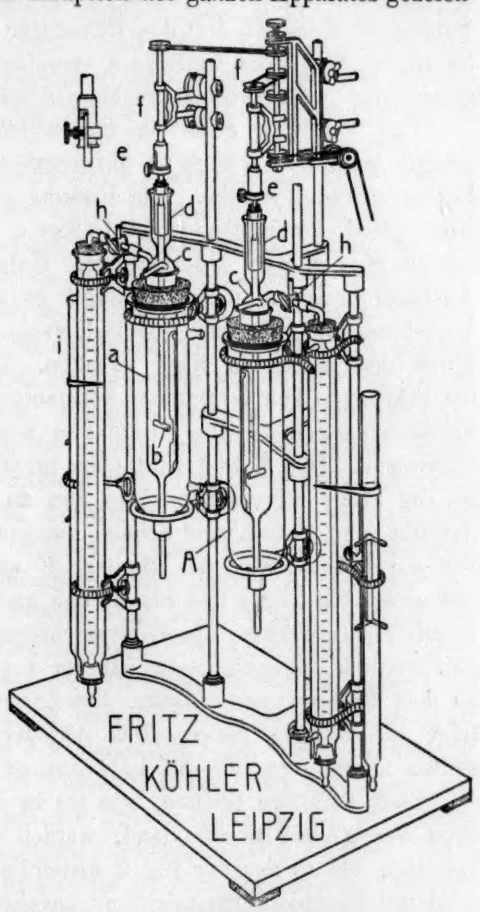


Fig. 2.

net worden. *a* ist das eigentliche Reaktionsgefäss, 5 cm Durchmesser, 30 cm lang mit einem engen Ausflussrohr, das mit einem Quetschhahn versehen ist. *b* ist ein eingeschliffener Glasverschluss, dessen Form aus der Zeichnung ersichtlich ist, und in der

[1]) Wird von der Firma Fritz Köhler in Leipzig geliefert.

Mitte desselben ist ein Glasrohr eingeschmolzen, in dem ein Stahlrohr eingekittet ist. Dieser Verschluss trägt in sich noch zwei enge Glasröhren f_1 und f_2. Durch das Stahlrohr geht ein Glasrührer von der T-Form *c*. Bei starker Rotation desselben wird das über der Oberfläche der Flüssigkeit befindliche Gas in das obere Loch eingesogen und in der Flüssigkeit zerstäubt. Um das Mitrotieren der Flüssigkeit zu verhindern, ist an die Wand des Gefässes *a* eine Glasscheibe von der Form *d* angeschmolzen. Quecksilberverschluss *e* schliesst das Innere luftdicht ab.

Der T-Rührer *c* ist in ein metallisches Rohr eingekittet; das letztere kann nun seitlich in die metallische Fassung *g* eingestellt und fest verschraubt werden. Die Fassung *g* ihrerseits ist mit dem Übertragungsrad verbunden. Das Gefäss *a* befindet sich in dem Glasmantel *M* von 8 cm Durchmesser. Unten wird es mit einem an das Ausflussrohr angesetzten Gummikork festgehalten, das oben zur sichern Verschliessung mit einer Quecksilberschicht bedeckt ist. Oben wird es durch den gepressten Kork gehalten. In dem Mantel zirkuliert nun die Flüssigkeit von bestimmter konstanter Temperatur und gewünschter Farbdurchlässigkeit. Die Zirkulation wird mittels einer Kolbenpumpe erzwungen. Der Mantel wird oben mittels Köhlers Metallfedersystem an das Stativ angebracht. Wie nun zu ersehen ist, kann der ganze Apparat sehr einfach und schnell auseinandergenommen werden. Man löst die Federhaltung des Mantels *M* auf und ebenso den Rührer *c* aus seiner Fassung *g* und nimmt den ganzen Glashebel seitlich heraus. Durch Herausnehmen des Glasverschlusses *b* ist man in der Lage, die gewünschten Manipulationen wie im Innern des Gefässes *a*, so auch an dem Rührer *c* auszuführen. Das Zusammenstellen des Apparates erfolgt auf dieselbe Weise. Das Auseinandernehmen und Zusammenstellen nimmt nur 20′—30′ in Anspruch.

Zwei derartige Gefässe, wie sie in der Fig. 1 angegeben und soeben beschrieben worden sind, werden an zwei starken Eisenstangen befestigt, wie es aus der Fig. 2 ersichtlich ist. An der dritten Stange wird die Übertragungseinrichtung angebracht. Alle drei Stangen befinden sich an einem starken Holzbrett und werden sehr fest und erschütterungsfrei verbunden. Die Rührer werden mittels eines Wechselstrommotors betrieben. Die Uviollampe wird symmetrisch zu beiden Gefässen gestellt. Die Pumpe mit dem Motor und der Thermostat für die Zirkulationsflüssigkeit befinden sich nebenan, aber nicht auf dem Holzbrett. An beiden Seiten der Gefässe befinden sich, an besondere Stative angebracht, die Gasbüretten. In dem vorliegenden Falle wurden sie nicht benutzt, weil die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit nur

nach der Bestimmung des Jodtiters geschah. Hier konnte man nicht mit konstantem Volumen des Sauerstoffs arbeiten, weil sich während der Reaktion neue Gase, CO, CO_2, bilden, die einerseits das Volumen, und anderseits auch die Konzentration des Sauerstoffs verändern. Aus diesem Grunde wurde während der ganzen Versuchsdauer reiner Sauerstoff aus einem grössern Gasometer von 100 Liter Inhalt in lebhaftem Tempo durchgeleitet. Der Sauerstoff wurde aus $KClO_3$ hergestellt und passierte, ehe er in das Reaktionsgefäss kam, eine Reihe von Waschflaschen, mit $KMnO_4$, KJ, H_2SO_4 gefüllt. Der Verlust an Jod durch Verdunsten war sehr gering.

Die Versuchsmethode gestaltete sich folgendermassen. Die in Wägegläschen abgewogene Menge des CHJ_3 (kristallrein von Kahlbaum) wurde bei rotem Lichte in gewünschtem Lösungsmittel gelöst und in das Reaktionsrohr *a* mittels eines Trichters eingegossen. Der Inhalt betrug etwa 400 ccm. Nach dem wurde Sauerstoff in lebhaftem Strome durchgeleitet und die Thermostatenflüssigkeit in Zirkulation gesetzt, ebenso auch das Rührwerk. Das Gefäss wurde von aussen mit einem dicken, schwarzen Tuch umgeben. Nachdem sich die gewünschte Temperatur eingestellt hatte, wurde die Lampe angezündet, welche vorher in der erwünschten Distanz aufgestellt war. Und durch Abnehmen des Tuches wurde das Gefäss dem Einwirken des Lichtes preisgegeben. In bestimmten Zeitintervallen wurden 15 ccm der Reaktionsgemenge in ein kleines Kölbchen aufgenommen und daraus 10 ccm mit der Pipette abpipettiert. Vordem wurden aber etwa 10 ccm, die sich in dem schädlichen Raume des Ausflussrohres befanden, abgelassen. Durch Regulierung des Gaszuflusses bei dem Thermostatenbrenner wurden die etwaigen Temperaturschwankungen ausgeglichen. Dieselben betrugen $\pm 0{\cdot}1^0$. Die Titration bei den Lösungsmitteln, die, wie z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, CS_2, die in Wasser unlöslich sind, erfolgt auf die Weise, dass man zu einer wässerigen Jodkaliumlösung, die mit Stärke versehen ist, die 10 ccm der zersetzten Jodoformlösung zugiesst. Jodoform ist in Wasser unlöslich und bleibt in dem organischen Lösungsmittel, das Jod aber geht beim Schütteln in die wässerige Lösung und wird auf gewohnte Weise titriert. Was die andern mit Wasser mischbaren Lösungsmittel anbetrifft, so wird darüber an geeigneter Stelle näher berichtet.

3. Nomenklatur.

t' Zeit in Minuten.

(J) Konzentration des Jods, äquivalent der Jodoformkonzentration, d. h. $3(J) = CHJ_3$.

K Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $= \frac{(J)}{t'}$, dabei K des gesamten Vorgangs, K_n der Nachwirkung, K_l der reinen Lichtreaktion $= K - K_n$.

T Temperatur in C°.

$\frac{K_{T+10}}{K_T}$ Temperaturkoeffizient pro 10°.

I Lichtintensität.

E Molarer Extinktionskoeffizient $= \frac{\lg tg\,\alpha_1 - \lg tg\,\alpha_2}{cd}$, α Winkelablesung, c Konzentration in Mol, d Schichtdicke in cm.

s Abstand zwischen den Oberflächen der Lampe und des Gefässes.

i Stromstärke der Uviollampe im Amp.

U Tourenzahl des T-Rührers, es wurden bei allen Versuchen = 1350 Umdrehungen pro Minute gewählt.

4. Vorversuche.

Die unter den oben angeführten Versuchsbedingungen ausgeführten Messungen haben tatsächlich den erwarteten linearen Verlauf der Jodbildung ergeben. Als Lösungsmittel wurde reines, thiophenfreies Benzol von Kahlbaum benutzt. Alle Versuche wurden mit demselben Benzol gemacht, dessen Vorrat 50 kg betrug. Wurde Jodoform in Benzol gelöst, so erlitt die Lösung im Dunkeln wochenlang keine merklichen Veränderungen. Also eine Dunkelreaktion, wie es bei den meisten photokatalytischen Reaktionen der Fall ist, gab es in diesem Falle nicht. Beim Verdunkeln, nach der vorher stattgefundenen Belichtung, ergab sich eine Nachwirkung, die anfangs einen fast linearen und später einen sehr komplizierten und eigentümlichen Verlauf zeigte. Bei Abwesenheit des gelösten Sauerstoffs fand die Reaktion auch im Lichte nicht statt. Wie schon erwähnt, wurde die Geschwindigkeit nach der Jodbildung verfolgt. Dasselbe wurde in bestimmten Zeitintervallen mittels der $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung (Stärke als Indikator) titriert, und die gefundenen ccm wurden in die äquivalenten Mengen des Jodoforms umgerechnet $\left(\text{mit } \frac{0{\cdot}005}{3} = 0{\cdot}00167 \text{ multipliziert}\right)$. In der Tabelle 1 ist ein vollständiges Versuchsprotokoll angegeben worden. Da, wie schon erwähnt, die Nachwirkung einen sehr komplizierten und eigentümlichen Verlauf zeigt, wurde sie nur in ihrem Anfangsstadium (also kurze Zeit nach dem Verdunkeln) gemessen, wo anzunehmen war,

dass, wie auch die Vorversuche gezeigt haben, der Verlauf von dem linearen nicht weit entfernt ist.

Das Jodoformspektrum wurde mittels des grossen Hilgerschen Quarzspektrographen in dem Balyschen Absorptionsgefäss in verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich in Benzol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gemessen. In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

0·01-norm. Jodoform in Benzol gelöst.

bei der Schichtdicke	5 mm	wird ab	435 $\mu\mu$	nach den kürzern Wellen zu alles absorbiert
„ „ „	10 „	„ „	438 „	
„ „ „	20 „	„ „	447 „	
„ „ „	50 „	„ „	458 „	

0·01-norm. CHJ_3 in abs. Alkohol gelöst.

bei der Schichtdicke	10 mm	wird ab	390 $\mu\mu$	nach den kürzern Wellen zu alles absorbiert
„ „ „	20 „	„ „	400 „	
„ „ „	50 „	„ „	410 „	
„ „ „	70 „	„ „	415 „	

0·01-norm. CHJ_3 in Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

bei der Schichtdicke	10 mm	wird ab	435 $\mu\mu$	nach den kürzern Wellen zu alles absorbiert
„ „ „	20 „	„ „	442 „	
„ „ „	50 „	„ „	450 „	

Daraus ersieht man, dass chemisch wirksame Strahlen nur die blauen, violetten und ultravioletten sein können. Also für die Uviollampe kommen in Betracht die Wellenlängen $\lambda = 436$, 405·8, 366. Zur grössern Sicherheit wurde auch auf die Wirksamkeit der Wellenlängen 615, 579, 536, 492 geprüft und, wie es auch vorauszusehen war, keine Wirkung gefunden. Von Interesse war es, in monochromatischem Lichte zu arbeiten, und als Lichtfilter für die Trennung der blauen Strahlen hat sich als beste Säurelösung des Chininsulfats ergeben. Die 1%ige Chininsulfatlösung hat folgendes Absorptionsspektrum ergeben:

Bei der Schichtdicke	5 mm	wird ab	425 $\mu\mu$	nach den kürzern Wellen zu alles absorbiert
„ „ „	10 „	„ „	433 „	
„ „ „	20 „	„ „	438 „	
„ „ „	50 „	„ „	440 „	

Die Schichtdicke bei dem Mantel *M* und dem Reaktionsgefäss *A* ist gleich 1·2 cm. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, werden die violette Linie 405·8 und alle ultravioletten vollständig absorbiert und die blaue

436 ungehindert durchgelassen. Die weitern Versuche haben ergeben, dass die blauen Strahlen am wirksamsten sind; ihre Wirkung macht ungefähr 80% der Gesamtwirkung aus, und deshalb wurde in den meisten Fällen im monochromatischen blauen Lichte gearbeitet (mit der 1%igen Chininsulfatlösung als Lichtfilter).

In weitern Kapiteln werden verschiedene Serien der Versuche angegeben, die zur Lösung irgend einer bestimmten Frage angestellt waren. Die Reihenfolge ist aber eine andere, als es tatsächlich der Fall war. Denn viele Serien waren erst gemacht worden, als unerwartet neue Ergebnisse hervortraten, und anderseits sind auch viele Versuche überhaupt nicht erwähnt worden, nämlich die, welche keine Entscheidung irgend einer Frage brachten. Das betrifft besonders die Frage der genauen Feststellung des Reaktionsverlaufs der Nachwirkung, die ganz eigentümliche und völlig unerwartete Erscheinungen ergab, die noch eines weitern gründlichen Studiums bedürfen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch diese vervollkommnete Methode noch nicht fein genug ist, um diese komplizierte Frage zu beherrschen, und man wird gezwungen, sich einen einfachern Fall aus dem Gebiete der anorganischen Reaktionen herauszusuchen und zu untersuchen.

Im nächsten Kapitel handelt es sich um den Einfluss der Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante.

5. Änderung der Geschwindigkeit mit der Konzentration.

Lösungsmittel Benzol.

Lampe 1. $i = 2{\cdot}5$ Amp. $T = 22°$. $s = 14$ cm. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Tabelle 1.

$CHJ_3 = 0{\cdot}10$-norm.

$Na_2S_2O_3 = 0{\cdot}005$-norm.

t'	Titration in ccm	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	0	—
10	8·67	1447·9	144·8
15	12·43	2075·8	138·4
20	17·12	2859·0	143·0
		Mittel	142·0

Nachwirkung $30' = 9{\cdot}07$ cm

$= 1514{\cdot}7\ (J).10^5$

$K_n.10^5 = 50{\cdot}5$

Tabelle 2.

$CHJ_3 = 0{\cdot}08$-norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	0
7	830·5	118·6
15	1812·1	120·8
20	2582·0	129·1
25	3050·0	122·0
30	3805·0	126·8
	Mittel	123·5

Nachwirkung $20' = 758\ (J).10^5$

$K_n.10^5 = 37{\cdot}9$

Tabelle 3.

$CHJ_3 = 0{\cdot}06$-norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	992	99·2
20	2012	100·6
30	3006	100·2
	Mittel	100·0

Nachwirkung $30' = 802\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 26{\cdot}7$

Tabelle 4.

$CHJ_3 = 0{\cdot}04$-norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	724·8	72·5
15	1087	72·5
20	1510	75·5
25	1827	73·1
30	2265	75·5
35	2627	75·1
40	3000	75·0
45	3352	74·5
55	3925	71·4
65	4756	73·2
	Mittel	73·8

Nachwirkung $30' = 471\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 15{\cdot}7$

Tabelle 5.

$CHJ_3 = 0{\cdot}02$-norm.

t^0	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	422·3	42·2
15	679·5	45·3
20	906·0	45·3
25	1132·5	45·3
30	1359·0	45·3
35	1585·5	45·3
45	2098·9	46·6
60	2702·9	45·0
75	3352·2	44·7
90	3941·1	43·8
100	4605·5	46·1
	Mittel	45·0

Nachwirkung $30' = 192\,.(J).10^5$

$K_n.10^5 = 6{\cdot}4$

Tabelle 6.

$CHJ_3 = 0{\cdot}01$-norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
11	317·1	28·8
25	709·7	28·4
30	830·5	27·7
45	1238·0	27·5
50	1404·3	28·1
57	1540·3	27·0
60	1661·0	27·7
70	1963·0	28·0
80	2234·8	27·9
	Mittel	27·9

Tabelle 7.

$CHJ_3 = 0{\cdot}005$-norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
30	498·3	16·6
60	1026·8	17·1
90	1525·0	16·9
120	1993·0	16·6
150	2415·0	16·1
200	3300·3	16·5
	Mittel	16·6

Tabelle 8.

Nr.	CHJ_3-Konz.	$K \cdot 10^5$	$K_n \cdot 10^5$	$K_l \cdot 10^5$
1	0·10	142·0	50·5	91·5
2	0·08	123·5	37·9	85·6
3	0·06	100·0	26·7	73·3
4	0·04	73·8	15·7	58·1
5	0·02	45·0	6·4	38·6
6	0·01	27·9	2·6 ber.	25·3
7	0.005	16·6	1·1 ber.	15·5

Die Tabelle 8 ist in Form dreier Kurven (Fig. 3) dargestellt worden. Die Kurve 1, die die Änderung der $K \cdot 10^5$-Werte mit der Konzentration darstellt, zeigt nun einen kontinuierlichen Verlauf, ohne ein

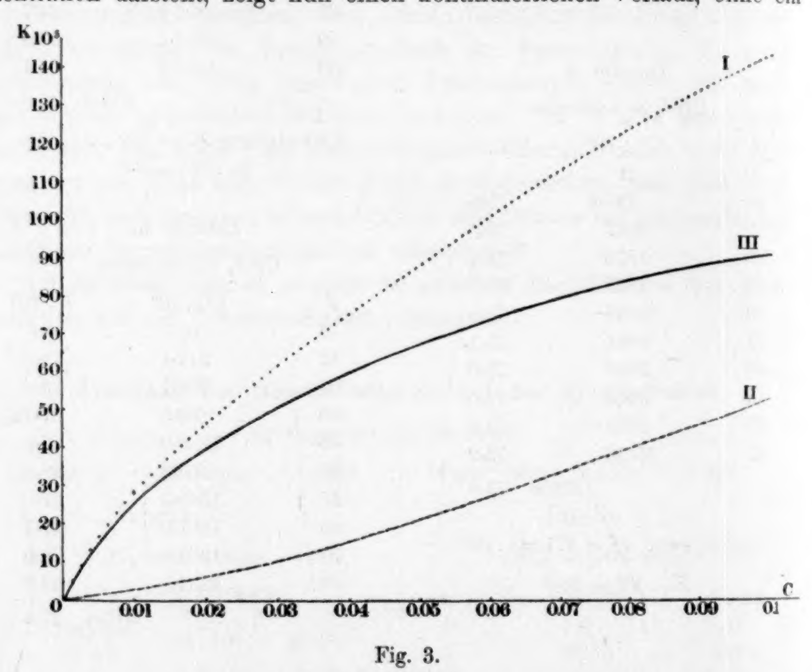


Fig. 3.

Bestreben zu zeigen, sich einem Grenzwerte zu nähern. Das müsste aber eigentlich der Fall sein, falls sie eine reine Lichtreaktion dazu noch mit einer verhältnismässig grossen Absorption ist. Die Geschwindigkeit ist ja der absorbierten Lichtenergie proportional; diese ändert sich sehr stark mit der Konzentration, und es muss nun von gewisser Konzentration die ganze Lichtmenge im Gefässe absorbiert sein, und die weitere Vergrösserung der Konzentration muss schon ohne Einfluss sein. Wenn wir aber die $K_n \cdot 10^5$-Werte (Kurve II) der Nachwirkungsreaktion abziehen von den K-Werten, so erhalten wir die Kurve 3, die tatsächlich

einem Grenzwerte sich zu nähern bestrebt ist. Es ist nun von Interesse, einerseits den Mechanismus der Nachwirkung etwas näher kennen zu lernen, d. h. in erster Linie die Ordnung zu bestimmen und anderseits die berechneten K_l-Werte in Zusammenhang mit der absorbierten Lichtmenge zu bringen.

$K_n . 10^5$ muss proportional der CHJ_3-Konzentration in irgendwelcher Potenz x sein, d. h. $K_n . 10^5 = a\,(CHJ_3)^x$. Daraus lässt sich nun x durch Kombination verschiedener Versuche nach der Formel $x = \frac{\lg K_1 - \lg K_2}{\lg C_1 - \lg C_2}$ berechnen.

Tabelle 9.

Kombination d. V.	x	Kombination d. V.	x
1—2	1·31	2—4	1·27
1—3	1·28	2—5	1·28
1—4	1·28	3—4	1·28
1—5	1·30	3—5	1·29
2—3	1·26	4—5	1·29
		Mittel	1·28

x ist somit annähernd $^4/_3 = 1·33$ gefunden worden. Die Schwankungen sind aber viel zu gering, als dass man statt gefundener Zahl 1·28 die abgerundete $^4/_3$ einsetzen darf, und deshalb wird bei weitern Berechnungen 1·28 angewandt.

Tabelle 10.

Nr.	CHJ_3-Konz.	$a = \frac{K_n . 10^5}{(CHJ_3)^{1·28}}$	$K_n . 10^5 = 962 \times (CHJ_3)^{1·28}$ ber.	$K_n . 10^5$ gef.	Diff.
1	0·10	968	50·5	50·5	0·00
2	0·08	960	37·9	37·9	0·00
3	0·06	966	26·3	26·7	— 0·04
4	0·04	964	15·6	15·7	— 0·01
5	0·02	959	6·4	6·4	0·00
	Mittel	962			

Nach der Formel $K_n . 10^5 = 962 . (CHJ_3)^{1·28}$ lässt sich $K_n . 10^5$ auch für die Konzentrationen 0·01 und 0·005 gleich 2·6 und 1·1 berechnen (Tab. 8). Es sei betont, dass diese Formel nur eine empirische Bedeutung hat.

Betrachtet man die Kurve 3 genauer, so fällt doch auf, dass sie sich nicht scharf genug dem Grenzwerte nähert. Der molare Extinktionskoeffizient für Jodoform in Benzol gelöst für die blauen Strahlen, ergab sich 21·3. (Siehe die nächste Mitteilung.) Dieser Wert ist hoch und lässt einen steilern Gang der Kurve erwarten, als es der Fall ist. Der Grund kann wohl einerseits in Versuchsfehlern liegen. Anderseits ist aber die Absorption stark, und die Lichtzone erstreckt sich nicht auf das ganze Gefässvolumen, sondern wird, je grösser die Konzentration

ist, sich mehr und mehr an die Oberfläche zurückziehen. Der übrige Teil befindet sich sozusagen im Dunkeln, und da findet keine Lichtreaktion statt, aber eine Dunkelreaktion, nämlich die Nachwirkung. Denn der gebildete Katalysator wird durch das Rühren immer im ganzen Raume gleichmässig verteilt. Demzufolge muss auch bei stärkern Konzentrationen die Nachwirkung einen grössern Einfluss haben, und wir mussten, um die richtige Kurve zu erhalten, denselben rechnerisch berücksichtigen. Das ist aber vorläufig unmöglich, da man das Dunkelvolumen nicht genau bestimmen kann, den Nachwirkungsmechanismus nicht kennt und Lichtabsorptionsverhältnisse nicht präzis verfolgen kann. Es wäre nun von Interesse, den Einfluss der Konzentration bei einem Lösungsmittel zu studieren, das keine Nachwirkung ergibt. Da müsste auch die Kurve 3 viel schärfere Knickpunkte haben und sich schneller dem Grenzwerte nähern.

6. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Lösungsmittel Benzol.

Lampe 2. $i = 2{\cdot}5$ Amp. $s = 14$ cm. $CHJ_3 = 0{\cdot}02$-norm. Alle Strahlen.

Tabelle 11.

$T = 51{\cdot}3°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
3	663·4	221
5	1042·8	209
9	1975·0	219
15	3239·0	216
		Mittel 216

Nachwirkung $10' = 930\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 93{\cdot}0$.

Tabelle 12.

$T = 40{\cdot}6°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
5	600·4	120·1
10	1237·5	123·7
15	1860·5	124·0
20	2458·5	122·9
		Mittel 122·7

Nachwirkung $31' = 1006{\cdot}5\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 31{\cdot}5$.

Tabelle 13.

$T = 31°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	742·5	74·2
15	1155·0	77·0
20	1518·0	75·9
25	1897·5	75·9
30	2310·0	77·0
		Mittel 76·0

Nachwirkung $20' = 244\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 12{\cdot}2$.

Tabelle 14.

$T = 21°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	753·2	42·7
25	1074·4	43·0
30	1295·6	43·2
35	1532·6	43·8
		Mittel 43·2

Nachwirkung $30' = 135\,(J).10^5$

$K_n.10^5 = 4{\cdot}5$.

Tabelle 15.

$T = 11^{\circ}$.

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
10	297·0	29·7
20	594·0	29·7
30	907·5	30·2
35	1072·5	30·6
45	1336·5	29·7
50	1495·0	29·9
60	1765·5	29·4
		Mittel 29·9

Nachwirkung $20' = 34 (J) . 10^5$

$K_n . 10^5 = 1·7$.

Tabelle 16.

$T = 6^{\circ}$.

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
10	247·0	24·7
20	495·0	24·7
30	765·5	25·5
40	1023·0	25·6
50	1287·0	25·7
65	1650·0	25·4
		Mittel 25·3

Nachwirkung $40' = 48 (J) . 10^5$

$K_n . 10^5 = 1·2$.

Tabelle 17.

T°	$K_n . 10^5$	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
51·3	93·0	
		2·76
40·6	31·5	
		2·52
31·0	12·2	
		2·71
21·0	4·5	
		2·65
11·0	1·7	
		2·39
6·0	1·2	
		Mittel 2·61

Tabelle 18.

T°	$K . 10^5$	$\frac{K_{T+10}}{T_T}$	$K_l . 10^5 = K . 10^5 - K_n . 10^5$	$\frac{K_{T+10}}{T_T}$
51·3	216		123·0	
		1·70		1·32
40·6	122·7		92·2	
		1·64		1·41
31·0	76·0		63·8	
		1·76		1·64
21·0	43·2		38·8	
		1·45		1·38
11·0	29·9		28·2	
		1·41		1·37
6·0	25·3		24·1	
				Mittel 1·42

Bestimmen wir den Temperaturkoeffizienten der K-Werte, so erhalten wir die Werte, die in der Tabelle 18 angegeben sind. Bei höhern Temperaturen ist derselbe ungefähr gleich 1·7 und bei tiefen 1·4. Er ist also nicht konstant und vergrössert sich bei höhern Temperaturen. Da wir nun wissen, dass es sich hier um zwei verschiedene Vorgänge handelt, so ist dieser Befund nicht überraschend. Wir wollen nun die beiden Vorgänge teilen und für jeden ihren eigenen Temperaturkoeffizienten bestimmen. Tabelle 17 gibt uns die Zusammenstellung der K_n-Werte der Nachwirkung, und daraus lässt sich der

Temperaturkoeffizient gleich 2·61 berechnen. Das ist ein Wert, der den gewöhnlichen Dunkelreaktionen eigentümlich ist. In der Tabelle 18 sind auch die $K_l = K - K_n$-Werte angegeben, und der Temperaturkoeffizient der reinen Lichtreaktion erweist sich nun gleich 1·42. Dieser Wert entspricht den Lichtreaktionen. Er ist allerdings grösser, als es meistens der Fall ist. Der mittlere Koeffizient von allen bisher untersuchten Reaktionen ist gleich 1·16[1]). Aber er hat schon seine Vorgänger. Nämlich der Temperaturkoeffizient der Jodwasserstoffoxydation im Lichte ist gleich 1·39[2]) von mir gefunden worden. Das ist wohl kaum einem Zufall zuzuschreiben. Es fragt sich nur, was der Grund dieser auffälligen Tatsache sei. Ist dieser Wert 1·4 des Temperaturkoeffizienten den blauen Strahlen 436 eigentümlich oder dem Jodatom? Denn in beiden Fällen haben wir es mit Jodverbindungen zu tun, und die wirksamsten Strahlen in beiden Fällen sind dieselben. (Siehe weiter unten.)

Es kann ja auch seinen Grund darin haben, dass einfach der Mechanismus dieser beiden Reaktionen identisch ist. Schorl und van der Berg[3]) haben, wie wir es schon in der Einleitung besprochen haben, die Vermutung ausgesprochen, dass der Mechanismus der Reaktion in folgenden Stufenreaktionen besteht:

$$1.\ CHJ_3 + O = COJ_2 + HJ, \quad 2.\ COJ_2 = CO + J_2.$$
$$3.\ 2HJ + O = H_2O + J.$$

Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass die zweite Stufe sehr schnell verläuft, und dass das, was wir messen, die erste und dritte Reaktionsstufe ist. Und diese 3. ist ja die einfache Oxydation des Jodwasserstoffes. Wenn es tatsächlich so ist, so muss auch der Temperaturkoeffizient derselbe sein. Nun kommt noch weiter die Frage: Was ist nun die Nachwirkung? Ist das tatsächlich eine Dunkelreaktion, die infolge der Bildung irgendwelcher Katalysatoren im Lichte verursacht wird, oder steht sie im Zusammenhange mit irgendeiner der Stufenreaktionen, z. B. der zweiten? Es ist ja möglich, dass COJ_2-Zersetzung eine reine Dunkelreaktion ist, so dass wir dann eigentlich die erste und dritte Stufe als reine Lichtreaktion anzusehen haben. Das sind dies natürlich vorläufig nur Vermutungen, und die weitern Versuche werden es vielleicht gestatten, in diesen komplizierten Mechanismus tiefer einzudringen.

---

[1]) J. Plotnikow, Photochemie, S. 115; Verlag Knapp, Halle a. S. 1910.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 215 (1908).
[3]) Loc. cit.

7. Wirkung der Lichtintensität.

Lösungsmittel Benzol.

Lampe 3. $i = 2{\cdot}5$. $T = 20^\circ$. $CHJ_3 = 0{\cdot}02$-norm. Blaue Strahlen.

Tabelle 19.

$s = 14$ cm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	398	39·8
20	795	39·8
30	1193	39·8
40	1590	39·8
50	1908	38·2
		Mittel 39·8

Nachwirkung $20' = 112\,(J).10^5$
$K_n.10^5 = 5{\cdot}6$.

Tabelle 20.

$s = 21$ cm.

t^0	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
15	423·9	28·2
30	863·5	28·8
45	1318·8	29·3
70	2072·4	29·6
		Mittel 29·0

Nachwirkung $20' = 120\,(J).10^5$
$K_n.10^5 = 6{\cdot}0$.

Tabelle 21.

$s = 28$ cm.

t^0	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	234·0	23·4
25	580·9	23·2
50	1177·5	23·6
		Mittel 23·4

Nachwirkung $20' = 126\,(J).10^5$
$K_n.10^5 = 6{\cdot}3$.

Tabelle 22.

$s = 48$ cm.

t^0	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	314·0	15·7
40	651·6	16·3
60	973·4	16·2
		Mittel 16·1

Nachwirkung $20' = 126\,(J).10^5$
$K_n.10^5 = 6{\cdot}3$.

Tabelle 23.

s	$K.10^5$	$s.K.10^5$	$K_n.10^5$	$10^5.K_l = (K-K_n).10^5$	$K_l.s.10^5$
14	39·8	557	5·6	34·2	479
21	29·0	609	6·0	23·0	483
28	23·4	655	6·3	17·1	479
48	16·1	773	6·3	9.8	470

In der Tabelle 23 sind die gefundenen Resultate zusammengestellt. Da wir hier mit einem leuchtenden Band der Lichtquelle zu tun haben, so muss die Intensitätsänderung des Lichts umgekehrt proportional der Distanz sein, oder, was dasselbe heisst, das Produkt aus der Intensität $\times$ Distanz muss konstant sein. Falls die Geschwindigkeitskonstante proportional der Lichtintensität ist, muss auch das Produkt für Geschwindigkeitskonstante $\times$ Distanz für die entsprechenden Intensitäten konstant sein. Wie aus der Tabelle 23 zu ersehen ist, ist dieses Produkt $K.s$ nicht konstant. Zieht man aber die K_n-Werte von K ab, so er-

hält man tatsächlich eine Konstante für das Produkt $K_l \cdot s$. Das ist selbstverständlich und bedarf keiner weitern Erläuterung. Eins ist uns hier auffallend, dass die K_n-Werte mit der sinkenden Intensität nicht abnehmen, wie man es erwarten konnte, sondern umgekehrt, zwar schwach, aber zunehmen. Es macht den Eindruck, als ob der Katalysator, eventuell die neue gebildete Dunkelreaktion nicht ganz lichtbeständig wären. Aber wie schon vielmal hier betont wurde, die Nachwirkungserscheinungen ergeben solche Eigentümlichkeit, dass so ohne weiteres keine Erklärungen möglich sind. Überlassen wir das der weitern Forschung.

8. Wirkung verschiedener Strahlen.

Lampe 4. $i = 2{\cdot}5$ $d = 14$ cm $T = 22^\circ$ $CHJ_3 = 0{\cdot}02\,n$.

Lösungsmittel Benzol.

Tabelle 24.

blaue Strahlen $\lambda = 436$

t^1	$(J) \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	0	—
20	726·0	36·3
30	1105·5	36·8
40	1501·5	37·5
50	1864·5	37·3
60	2277·0	37·9
70	2574·0	36·8
	Mittel	37·1

Nachwirkung 20′ = 124 $(J) \cdot 10^5$

$K_n \cdot 10^5 = 6{\cdot}2$

Tabelle 25.

blaue 436, Violette 405—8, ultraviolette Strahlen.

t^1	$(J) \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$
0	0	—
10	445·5	44·5
20	907·5	45·4
30	1386·0	46·2
40	1864·5	46·6
50	2260·5	45·2
60	2607·0	43·4
	Mittel	45·2

Nachwirkung 30′ = 153 $(J) \cdot 10^5$

$K_n \cdot 10^5 = 5{\cdot}1$

Für blaue Strahlen 436 ergibt sich der Wert für $K_l \cdot 10^5 = 37{\cdot}1 - 6{\cdot}2 = 30{\cdot}9$. Für alle Strahlen $K_l \cdot 10^5 = 45{\cdot}2 - 5{\cdot}1 = 40{\cdot}1$. Ziehen wir von diesem Werte den Wert für die blauen Strahlen, so erhalten wir nun für die violetten und ultravioletten Strahlen Wert $K_l = 40{\cdot}1 - 30{\cdot}9 = 9{\cdot}2$. In Worten ausgedrückt, heisst das, dass die Wirksamkeit der blauen Strahlen etwa 77% der Wirksamkeit aller Strahlen ausmacht, und auf die violetten und ultravioletten kommt der Rest von 23%. Hier haben wir auch eine Analogie mit der Jodwasserstoffzersetzung. Da fällt die Wirkung fast ausschliesslich auf die blauen Strahlen 436. Es sieht so aus, dass die Linien, die beim Beginne der Absorptionsbande liegen auch am wirksamsten sind. Weiter nimmt die Wirkung stark ab, und die weitere Absorption ist schon eine rein thermische.

Betrachten wir die K_n-Werte der beiden Tabellen, so haben wir wieder eine Vergrösserung der Konstante bei Verminderung der Lichtintensität, wie wir es im vorigen Kapitel gefunden haben.

9. Übersicht.

Unterziehen wir die erhaltenen experimentellen Ergebnisse einer kritischen Betrachtung. Es wurde Jodoform in Benzollösung dem Lichte ausgesetzt und die Kinetik der Zersetzung untersucht. Der Schwerpunkt der ganzen Untersuchung liegt in dem nähern Studium der Nachwirkungserscheinung, und es hat sich ergeben, dass, wenn man dieselbe auf Grund des III. Grundgesetzes von dem gesamten Verlauf abzieht, tatsächlich die Lichtreaktion die bekannten Eigentümlichkeiten einer reinen Lichtreaktion zeigt. Die Geschwindigkeit verläuft linear, der Temperaturkoeffizient ist klein, mit der Vergrösserungskonzentration strebt die Geschwindigkeit einem Grenzwerte zu, und dieselbe ist proportional der Intensität des einwirkenden Lichts. Die Nachwirkung ergibt aber alle charakteristischen Merkmale einer Dunkelreaktion. Besitzt einen normalen Temperaturkoeffizienten, ändert ihre Geschwindigkeit mit der Konzentration nach einem bestimmten Gesetze. Eins ist nur merkwürdig, dass sie mit von Licht beeinflusst wird, in dem Sinne, dass bei stärkerer Belichtung sie schwächer wird. Die Erscheinung scheint sehr kompliziert zu sein, wie auch der Mechanismus der Hauptreaktion selbst. Es wurden nun Vermutungen ausgesprochen über die möglichen Stufenreaktionen und über den möglichen engen Zusammenhang mit der Jodwasserstoffzersetzung durch Sauerstoff im Lichte. Aber irgendwelche entscheidende Antwort könnten die vorliegenden Versuche uns nicht geben. Es ist somit die Notwendigkeit vorhanden, diese Untersuchung noch weiter fortzuführen, und in zwei Richtungen: einerseits ein Lösungsmittel zu finden, in dem diese Reaktion keine Nachwirkung ergibt, wenn überhaupt ein solches sich finden lässt, um zu sehen, ob die gefundenen Resultate für die reine Lichtreaktion (nach Abzug der Nachwirkung) ihre Bestätigung finden werden, und anderseits genauer in den Mechanismus der Nachwirkung einzudringen.

Die weitern Mitteilungen sollen über die erhaltenen Ergebnisse nähere Auskunft geben.

10. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurde die Kinetik der Oxydation des Jodoforms im Licht und in Benzol gelöst untersucht.

2. Die Untersuchung geschah in dem vom Verfasser vervollkomm-

neten Lichtthermostaten für gas-flüssige Systeme, der gestattete, die Reaktion bei konstanter Temperatur, konstantem, monochromatischem Lichte und konstanter Gassättigung (Sauerstoff) zu untersuchen.

3. Im Dunkeln erfolgt keine Zersetzung, ebenso auch im Lichte bei Abwesenheit des Sauerstoffs.

4. Im Lichte unter angegebenen Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion linear. (Nach der Jodausscheidung gemessen, was mit $Na_2S_2O_3$ titriert wurde.)

5. Beim Verdunkeln, nach der vorher stattgefundenen Belichtung, schreitet die Reaktion weiter fort, aber mit geringerer Geschwindigkeit. (Es zeigt also die sogenannte Nachwirkung.)

6. Die Nachwirkung wurde zeitlich verfolgt.

7. Die Nachwirkung hat den normalen Temperaturkoeffizienten 2·61.

8. Mit der Konzentration ändert sie ihre Geschwindigkeit nach der Formel:

$$K_n \cdot 10^5 = 962\,(CHJ_3)^{1,28}.$$

9. Das Licht wirkt scheinbar schwächend auf dieselbe.

10. Nach Abziehen der Nachwirkungsgeschwindigkeit von der Gesamten auf Grund des III. Grundgesetzes ergibt sich die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion, die den für die Lichtreaktion eigentümlichen kleinen Temperaturkoeffizienten 1·42 ergibt.

11. Mit Vergrösserung der Konzentration strebt die Geschwindigkeit einem Grenzwerte zu.

12. Die Geschwindigkeit ändert sich proportional der Lichtintensität.

13. Am wirksamsten sind die blauen Strahlen 436, die 77% der Gesamtwirkung ausmachen.

14. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass diese Reaktion in engem Zusammenhang mit der Oxydation des Jodwasserstoffs im Lichte steht.

15. Es ist somit zum ersten Male ein komplizierter Fall quantitativ untersucht worden, der aus einem reinen Lichtreaktionsvorgang und einer indirekten photochemischen Katalyse zusammengesetzt ist.

Der bei der Untersuchung benutzte Quarzspektrograph von Hilger wurde mir liebenswürdig von Herrn Prof. Zelinsky zur Verfügung gestellt, wofür ich dem genannten Herrn meinen wärmsten Dank schuldig bin.

Moskau, Chemisches Laboratorium der Universität, 1909—1910.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. I[1]).

I. Zusammenhang zwischen Dichte und Brechung von binären Mischungen.

Von

F. Schwers.

(Eingegangen am 23. 10. 10.)

Es ist bekannt, dass bei binären Gemischen (wie z. B. beim System Wasser+Alkohol) die Eigenschaften der verschiedenen Lösungen niemals ein Mittel bilden zwischen den Eigenschaften beider Bestandteile. Die beobachtete Dichte D ist immer grösser (oder kleiner) als die theoretische D_v; letztere wird durch die Formel $D_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$ berechnet, in welcher p das Gewicht, v das Volumen bezeichnet, und die Indizes 1 und 2 sich auf jeden der Bestandteile beziehen. Danach drückt die Formel $\frac{D - D_v}{D}$ die Kontraktion (oder Dilatation) in Prozenten des ursprünglichen Volumens aus.

Für den Brechungsindex hat Pulfrich[2]) eine ähnliche Beziehung aufgestellt, $\frac{N - N_v}{N}$, in welcher $N = n - 1$ (d. h. der um eine Einheit verminderte Brechungsindex) und $N_v = n_v - 1$ ist. Aus der Formel $\frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$ oder $\frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$ für die theoretische Dichte erhält Pulfrich den Wert von N_v, indem er p_1 durch $\frac{n_1 - 1}{d_1}$ und p_2 durch $\frac{n_1 - 1}{d_2}$ multipliziert, d. h. durch die Formel von Biot-Arago in bezug auf die Verhältnisse zwischen Dichte und Brechung. Zwischen diesen beiden Ausdrücken stellt Pulfrich den einfachen Zusammenhang $\frac{D - D_v}{D} = \alpha \frac{N - N_v}{N}$ her. In dieser Formel haben beide Glieder stets gleiches Vorzeichen, α ist von Konzentration und Wellenlänge unabhängig für ein bestimmtes System, ist aber für jedes binäre Gemisch verschieden.

Die experimentellen Bestimmungen der Konstanten α wurden für

---

[1]) Die ausführliche Arbeit erscheint nächstens in „Mémoires in 8° de l'Acad. de Belgique" und in „Journ. Chim. Phys. (Genève)".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4 (1889).

eine Reihe Gemische von Buchkremer[1]) ausgeführt und haben gezeigt, dass die Abweichungen von der Einheit oft ziemlich bedeutend sind, während die Idee von Pulfrich hauptsächlich darin bestand, eine Kompensationsformel aufzufinden, durch welche die Theorie umso besser bestätigt sein sollte, je mehr α sich der Einheit näherte.

Hier muss ich gleich bemerken, dass diese Formel keinen absoluten Vergleich zwischen Dichte und Brechungsindex gestattet, weil Pulfrich die Dichte in Betracht zieht, um die Brechungskontraktion auszudrücken, wodurch deren Wert beeinträchtigt wird; dies ist ebenso wenig rationell, als den Wert des Brechungsindex in die Formel der Volumkontraktion einzusetzen, was natürlich niemals jemand einfallen wird.

Neuer Ausdruck für die Kontraktion des Brechungsindex.

Hierfür schlage ich die einfache Formel $\frac{n - n_v}{n}$ vor, in welcher n den direkt beobachteten Brechungsindex bedeutet und n_v den theoretischen Wert der Brechung, berechnet nach der Formel $\frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$. Auf diese Weise wird der Index nur mit sich selber verglichen, ohne Einmischung eines andern Wertes, und die Brechungskontraktion in Prozenten ausgedrückt, unabhängig von den gebrauchten Einheiten, wie es auch der Fall für die Volumkontraktion war.

Konstante A. Wenn man nun die Volumkontraktion C_v durch die Brechungskontraktion C_n dividiert, so erhält man ein Verhältnis, das ich mit A bezeichnen werde, und welches einen durchaus absoluten Vergleich gewährt zwischen diesen beiden Kontraktionsgrössen. Auf diese Weise kommen die durch Mischung stattfindenden Veränderungen scharf zum Vorschein, anstatt durch eine Kompensationsformel verschleiert zu werden.

Die „Refraktionskonstanten" A besitzen merkwürdige Eigenschaften. Als Beispiel gebe ich in extenso die Tabellen, die man bei 15° für die Äthylalkohol-Wassermischungen (Linie D des Na) erhält.

1. A bleibt konstant (im Mittel = 3·382) bei den verschiedensten Konzentrationen.

2. A bleibt konstant für alle Wellenlängen (im Mittel 3·409 für die Lithiumlinie und 3·382 für die Linien des Na und Tl).

3. A wächst regelmässig mit der Temperaturerhöhung. Dieser Zuwachs ist nicht sehr gross; die Zahlen sind z. B. für die Alkohol-

[1]) Dissert. Bonn, 1890.

% Alkohol	% Wasser	$d\,15^0/4^0$	d_v	$d_v : d$	C_v
100	0	0·79367	0·79367	1·00000	0·000
95	5	0·81589	0·80192	0·99170	0·830
90	10	0·82245	0·81034	0·98527	1·473
85	15	0·83541	0·81893	0·98027	1·973
80	20	0·84792	0·82772	0·97618	2·382
75	25	0·86004	0·83669	0·97285	2·715
70	30	0·87200	0·84587	0·97003	2·997
65	35	0·88376	0·85524	0·96773	3·227
60	40	0·89536	0·86482	0·96589	3·411
55	45	0·90675	0·87462	0·96456	3·544
50	50	0·91797	0·88465	0·96371	3·629
46	54	0·92828	0·89440	0·96350	3·650
40	60	0·93901	0·90540	0·96421	3·579
30	70	0·95706	0·92715	0·96875	3·125
20	80	0·97082	0·94998	0·97853	2·147
10	90	0·98314	0·97397	0·99067	0·933
0	100	0·99918	0·99918	1·00000	0·000

% Alkohol	% Wasser	$n_D\,15^0$	n_v	$n_v : n$	C_n	A
100	0	1·36332	1·36332	1·00000	0·000	—
95	5	1·36518	1·36179	0·99752	0·248	3·347
90	10	1·36626	1·36033	0·99566	0·434	3·394
85	15	1·36678	1·35875	0·99412	0·588	3·355
80	20	1·36690	1·35735	0·99301	0·699	3·387
75	25	1·36676	1·35573	0·99193	0·807	3·364
70	30	1·36645	1·35436	0·99107	0·893	3·356
65	35	1·36586	1·35272	0·99038	0·962	3·354
60	40	1·36505	1·35137	0·98998	1·002	3·404
55	45	1·36405	1·34971	0·98949	1·051	3·372
50	50	1·36290	1·34838	0·98936	1·064	3·411
46	54	1·36170	1·34702	0·98922	1·078	3·386
40	60	1·35948	1·34540	0·98964	1·036	3·455
30	70	1·35470	1·34241	0·99093	0·907	3·455
20	80	1·34778	1·33942	0·99380	0·620	3·463
10	90	1·34020	1·33643	0·99719	0·281	3·320
0	100	1·33345	1·33345	1·00000	0·000	—
					Mittel	3·382

Wassermischungen (Linie D): 3·382 bei 15°, 3·421 bei 30°, 3·514 bei 40°, 3·581 bei 50° und 3·644 bei 55°.

Wie verhält sich nun die Sache bei andern binären Mischungen?

1. **Gesättigte einatomige Alkohole.** Für die wässerigen Mischungen dieser Alkohole betragen die Mittelwerte von A:

C_1	Methylalkohol	4·1	
C_2	Äthylalkohol	3·4	
C_3	Propylalkohol, *n*	2·83	iso 3·08
C_4	Butylalkohol, iso	2·65	
C_5	Amylalkohol, iso	2·0	

Daraus folgt, dass A kleiner wird bei jeder Vergrösserung des Molekularvolumens.

2. Gesättigte Fettsäuren. Die wässerigen Lösungen dieser organischen Reihe geben uns eine fast identische Tabelle, aus der man auch die gleichen Folgerungen ziehen kann. Es sei gleichzeitig daran erinnert, dass die Molekularvolumina der Alkohole und Säuren mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome wenig voneinander verschieden sind.

C_1	Ameisensäure	3·8	
C_2	Essigsäure	3·3	
C_3	Propionsäure	2·8	
C_4	Buttersäure, *n*	2·5	iso 2·6
C_5	Valeriansäure, iso	2·4	

Diese Zahlen gelten aber nur für konzentrierte Lösungen; es besteht nämlich ein regelmässiger Zuwachs von A mit der Verdünnung (welcher 0·5 und mehr betragen kann), und der dadurch hervorgebracht wird, dass die Säuren im Wasser eine elektrolytische Dissociation erleiden. Genauere Angaben über diese Sekundärerscheinung werden in einer kommenden Mitteilung (IV) gegeben.

3. Aldehyde. In dieser Gruppe erhält man für die wässerigen Acetaldehydlösungen $A = 4{\cdot}1$ und für diejenigen des polymeren Paraldehyds $A = 3{\cdot}8$.

4. Ketone. Aceton (in C_3) gibt in wässerigen Lösungen: 3·455 bei 15°, 3·475 bei 20°, 3·528 bei 30°, 3·565 bei 40° und 3·698 bei 50°; für Diäthylketon (C_5) erhält man den Wert 2·03.

Die bisher besprochenen Flüssigkeiten haben alle nur ein Wasserstoffatom durch eine OH-, CO_2H-, COH- oder CO-Gruppe ersetzt.

Die Gegenwart eines zweiten sauerstoffhaltigen Radikals bringt einen Zuwachs der Konstante um etwa zwei Einheiten bei gleichbleibender Anzahl von CH_2-Gruppen.

5. Zweiwertige Alkohole (Diole). So haben z. B. die wässerigen Lösungen des Äthylenglykols als Refraktionskonstante: 5·572 bei 14·4°, 5·617 bei 29·3° und 5·719 bei 42°, also etwa zwei mehr als der entsprechende einwertige Alkohol.

6. Oxysäuren. Für die Lösungen von Milchsäure in Wasser ist das Verhältnis $A = 5{\cdot}0$, also wiederum ungefähr zwei mehr als für Propionsäure- oder Propylalkohollösungen.

Im Falle des Vorhandenseins dreier *OH*- (oder anderer) Radikale dürfte man einen neuen Zuwachs von zwei Einheiten voraussehen. Es würde sich lohnen, die Sache experimentell zu prüfen, z. B. für Glycerinlösungen, die demnach den Wert 7·0 besitzen müssten. Die Schwierigkeit der Ausführung hat diese Nachprüfung bisher verhindert.

7. Äther. Einige Versuche mit wässerigen Äthylätherlösungen ergaben für A die Zahl 6·8, d. h. das Doppelte als für Äthylalkohollösungen. Die Versuche wurden aber durch die geringe Löslichkeit und die Flüchtigkeit des Äthers sehr erschwert.

8. Säureester. Da diese Körper in Wasser eine elektrolytische Dissociation erleiden, verhalten sie sich wie die Säuren insofern, dass A mit der Verdünnung wächst.

Äthylformiat	3·1
Methylacetat	2·9
Äthylacetat	2·1
Äthyloxalat	3·0
Acetessigester	4·2

Diese für konzentrierte Lösungen angegebenen Werte sind stets kleiner als diejenigen der entsprechenden Säuren. Nach dem, was wir jetzt wissen, kann das leicht durch das grössere Molekularvolumen des Esters erklärt werden.

9. Alkoholester. Für Methylal (Dimethylester eines hypothetischen Glykols mit einem Kohlenstoffatom) findet man $A = 4·1$; für Äthylendiacetin (Dimethylester des Äthylenglykols) findet man $A = 4·0$.

10. Amine.

C_0	Ammoniak (Monamin)	4·0	Hydrazin (Diamin)	3·8
C_4	Butylamin (primär)	2·6	Diäthylamin (sek.)	2·8
C_5	Amylamin (primär)	2·1		

Aus der Tabelle ersieht man, dass ein stickstoffhaltiges Radikal einen ähnlichen Einfluss hat wie ein sauerstoffhaltiges. Je grösser das Molekularvolumen wird, desto kleiner wird die Konstante A. Da die Amine in Wasser nicht stark dissociiert sind, bleibt A bei allen Konzentrationen unverändert.

11. Nitroderivate. Die einzige Substanz, die einstweilen in Betracht kommt, ist die Salpetersäure: ihre wässerigen Lösungen ergeben 3·3 bis 3·4 (starke Konzentrationen) und erreichen 3·8 (schwache Konzentrationen).

12. Anorganische Säuren. Ausser der bereits erwähnten Salpetersäure habe ich Angaben über Schwefelsäure ($A = 4·5$) und Salzsäure ($A = 2·6$). Für beide besteht mit der Verdünnung ein Zuwachs von A.

13. Zykloderivate. Bisher sind nur wenige in wässeriger Lösung geprüft worden; sie gestatten aber sehr interessante Beobachtungen.

1. A erreicht manchmal sehr geringe Werte (1·57 für wässerige Anilinlösungen).

2. A nimmt ab mit zunehmender Verdünnung. Für Pyridinlösungen z. B. ist der Wert 2·9 für konzentrierte Gemische, fällt aber auf 2·2 für die verdünntesten.

3. Durch Temperaturerhöhung erfolgt eine Abnahme von A. Dies ist namentlich der Fall für die Lösungen von Pyridin in Wasser.

4. Durch Vergrösserung des Molekularvolumens tritt manchmal ein Zuwachs von A ein. Für Chinolinlösungen ist z. B. der Wert von A 3·6, während er bei Pyridinlösungen nur 2·9 beträgt, und anderseits die geschlossene C_6-Kette höchst wahrscheinlich einen schwachen A-Wert besitzt, nach den Angaben über Anilin zu urteilen.

Es folgt jedenfalls aus diesen Bemerkungen, dass die aromatischen Verbindungen sich in dieser Hinsicht ziemlich streng von den aliphatischen unterscheiden.

In allen bisher besprochenen binären Mischungen ist eins der Bestandteile immer Wasser; daher kann man mit Sicherheit annehmen, dass die Änderungen von A dem andern Bestandteil zuzuschreiben sind. Bevor man daran denken kann, die Umstände zu erklären, welche diese Grösse in jedem Falle bedingen, ist es notwendig, diese A-Werte für jede bestimmte Flüssigkeit zu kennen; in andern Worten, man muss wissen, in welcher Weise der Brechungsindex einer Flüssigkeit sich ändert, wenn man deren Volumen ändert. Diese Untersuchung kann von verschiedenen Seiten in Angriff genommen werden.

1. Einfluss des äussern Druckes. Aus den experimentellen Angaben von Quincke[1]), Zehnder[2]) und Röntgen[3]) lässt sich berechnen, dass Wasser durch äussere Kompression eine Volumkontraktion erleidet, die 4·088mal grösser ist als die Brechungskontraktion. In der Reihe der einwertigen Alkohole sind die Werte:

C_1	Methylalkohol	3·867	
C_2	Äthylalkohol	3·605	
C_3	Propylalkohol, *n*	3·424	iso 3·467
C_4	Butylalkohol, *n*	3·315	iso 3·341
C_5	Amylalkohol, iso	3·275	

Daraus ersieht man, dass die Grösse für jede Substanz charakteristisch ist, also eine konstitutive Eigenschaft der Materie ist. Obgleich

[1]) Wied. Ann. **19** (1883).
[2]) Dissertat. Giessen 1887.
[3]) Wied. Ann. **44**, 1 und 24 (1891).

diese Zahlen sich mit den A-Werten der wässerigen Lösungen keineswegs decken (die Umstände sind übrigens vollständig verschieden), so ersieht man dennoch, dass der Zuwachs des Molekularvolumens hier ebenfalls einer Abnahme von A entspricht.

Unter andern Beobachtungen des A-Wertes für reine Substanzen zitiere ich: Äthyläther = 3·616, Schwefelkohlenstoff = 2·243, Benzol = 2·753, Terpentinessenz = 2·970. Es würde sich lohnen, die Versuche in dieser Richtung fortzuführen.

2. Beobachtungen an einer Substanz bei ihrem Schmelzpunkt. Beim Schmelzen erleidet jede Substanz eine bedeutende Volumänderung, indem sie aber immer die gleiche Temperatur behält. Die gleichzeitig stattfindenden Veränderungen des Brechungsindex befinden sich den ersten gegenüber in einem Verhältnis, welches ebenfalls eine konstitutive Eigenschaft für jede Verbindung ist. Beim Übergang von Eis in Wasser ist die Volumkontraktion 8·334 %, die Brechungskontraktion 1·806 %; das Verhältnis beider Grössen ist **4·615**. Diese Zahl ist allerdings grösser als diejenige, die man durch Einfluss des äussern Druckes erzielt hat (4·088); hier kommt aber nicht nur der flüssige, sondern auch der feste Zustand der Substanz in Betracht. Einstweilen kann man nicht mehr darüber sagen, weil die experimentellen Daten für andere Körper vollständig fehlen. Ich habe vor, in erster Linie die Reihe der Fettsäuren zu untersuchen, weil deren Schmelzpunkte leicht erreichbar sind.

3. Studien mit polymeren Substanzen. Die Bildung von Paraldehyd aus Aldehyd wird von einer Volumkontraktion von 21·563 % begleitet, sowie von einer Brechungskontraktion von 5·215 %; das Verhältnis ist 4·135 (unweit vom Wasser und wässerigen Aldehydlösungen, siehe oben). Andere Beispiele fehlen noch. Wenn man eine gleiche Berechnung an rein chemischen Vorgängen anwenden darf, so kann man ausrechnen, dass die Kondensation von drei Acetylenmolekeln in Benzol eine Volumkontraktion von 59·351 % und eine Brechungskontraktion von 21·847 % verursacht. Das Verhältnis 2·717 ist merkwürdigerweise fast identisch mit der Zahl 2·753, die für die Kompression von Benzol gefunden wurde. Jedenfalls sind weitere Beispiele nötig, um allgemeine Schlüsse ziehen zu dürfen. — Ausserdem hoffe ich, bald eine andere Untersuchungsmethode geben zu können, welche einen Vergleich bei verschiedenen Temperaturen gestattet.

Allgemeine Schlüsse.

1. Wenn zwei Flüssigkeiten durch Mischung eine Volumänderung verursachen, besteht zu gleicher Zeit eine Brechungsänderung, die sich

zur erstern in einem Verhältnis befindet, welches von der Konzentration, der Wellenlänge und einigermassen von der Temperatur unabhängig ist. Diese mit *A* bezeichnete Refraktionskonstante ist für jedes binäre Gemisch verschieden. Seine Grösse hängt von allgemeinen Gesetzen ab, deren genaue Kenntnis wir noch entbehren, in welchen aber das Molekularvolumen und die Molekularstruktur eine Hauptrolle einnehmen. Die Resultate meiner Untersuchungen sind mit der Hydrattheorie nicht vereinbar; diese Theorie ist übrigens von Argumenten anderer Art schon stark bekämpft worden. Die Tatsache, dass *A* konstant bleibt bei allen Konzentrationen, ist nicht vereinbar mit der Annahme, dass sich bestimmte Verbindungen in der Lösung bilden sollten für gewisse Verhältnisse der gemischten Substanzen.

2. Wenn man bei gleichbleibender Temperatur das Volumen einer Substanz ändert (äusserer Druck, Schmelzen, Polymerisation), sind die gleichzeitig stattfindenden Brechungsänderungen gegenüber diesen Volumänderungen in einem Verhältnis, das für jede Substanz charakteristisch ist und vor allem von seiner Struktur und Beschaffenheit abhängt. — Diese kaum begonnene Studie verdient weiter geführt zu werden, denn ich glaube, dass sie auf die innern Vorgänge der Lösungen ein helles Licht werfen wird.

Lüttich, Universität, Institut für allgemeine Chemie,
Juli 1910.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. II.

II. Variationen der Dichte binärer Gemische mit der Temperatur.

Von

F. Schwers.

(Eingegangen am 23. 10. 10.)

Wenn man die Volumänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten in Prozenten des ursprünglichen Volumens ausdrückt, beobachtet man, dass die Variationen dieser Grösse mit der Temperatur sich graphisch nicht durch eine Gerade, sondern durch eine sinuöse Kurve mit charakteristischen Wendepunkten darstellen lassen.

Dies eigenartige Verhalten habe ich bereits für die wässerigen Lösungen des Glykols, des Glycerins und des Äthylalkohols[1]) erwähnt. Seitdem habe ich die wässerigen Lösungen von 20 andern Flüssigkeiten beobachtet, die den verschiedensten Gattungen angehören; und in allen Fällen zeigten die Variationen der Kontraktion ein ähnliches Verhalten. Diese Substanzen sind: Isoamylalkohol, Aceton, Diäthylketon, Paraldehyd, Äthyljodid, Äthylformiat, Methylacetat, Äthylacetat, Äthyloxalat, Methyltartrat, Äthyltartrat, norm. Propyltartrat, Äthyläther, Methylal, Äthylendiacetat, Acetessigester, Anilin, Metakresol, Pyridin und Chinolin[2]).

Auch die nichtwässerigen Lösungen zeigen ein ähnliches Verhalten: dies wurde nachgeprüft für Lösungen von Äthyltartrat in Methylalkohol, Äthylalkohol, norm. Propylalkohol, Isobutylalkohol, Octylalkohol (Methylhexylcarbinol) und in Glycerin.

Kontraktion des Brechungsindex.

Wenn man auf gleiche Weise die Variationen der Brechungskontraktion mit der Temperatur studiert, erhält man graphische Darstellungen, die sich qualitativ genau mit den Volumkontraktionskurven decken. — Dies ist eine direkte Konsequenz der Konstanz von A, Verhältnis zwischen den Kontraktionen der Dichte und des Brechungs-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 1909, 1—2 u. 3—4.

[2]) Für die Einzelheiten siehe die Abhandlung in „Mém. de l'Acad." und in „Journ. chim. phys.", wo numerische Tabellen und graphische Darstellungen ausführlich wiedergegeben sind.

index (siehe vorstehende Mitteilung); der regelmässige — übrigens geringe — Zuwachs von A bei Temperaturerhöhung macht, dass die Kurve der Brechungskontraktion sich etwas mehr nach der Abszissenachse neigt, ohne aber den allgemeinen Gang der Kurve zu beeinträchtigen.

Die Variationen der Brechungskontraktion wurden für das System Aceton + Wasser studiert, welches sich besonders gut dazu eignet, und zwar wegen der ausgesprochenen Wendungen der Kurven; trotzdem muss ich gleich bemerken, dass die Dichtigkeitsversuche sich besser eignen zur Charakterisierung eines binären Gemisches, weil die zu beobachtenden Kontraktionen zwei- bis fünfmal (im allgemeinen A-mal) grösser sind.

Mischungswärme.

Die durch Mischung zweier Flüssigkeiten entstehende Wärmetönung ist verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher die Mischung geschieht. Die Variationen der Wärmetönung mit der Temperatur werden graphisch für jede Konzentration durch eine Kurve dargestellt, deren allgemeine Richtung ganz genau an die Volum- und Brechungskontraktionskurven erinnert. Meine Versuche über das System Glykol + Wasser[1]) können als Beweis hierfür dienen; man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man mit den dort angegebenen Daten ein Diagramm aufstellt, wo die Temperatur auf der Abszissenachse liegt, und wo die Ordinaten die Wärmetönung für ein Gramm Mischung bedeuten. Wenn man auf gleiche Weise die Daten von Bose[2]) über die Lösungen von Äthylalkohol und norm. Propylalkohol in Wasser graphisch aufstellt, erhält man ebenfalls eine sinuöse Kurve, die bei bestimmter Temperatur Wendungen aufweist. Im Falle der Alkohole sind diese Wendungen weniger ausgeprägt als bei Glykollösungen; dies ist aber auch der Fall für die Volumkontraktionskurven.

Andere physikalische Eigenschaften der Lösungen verdienten auch in dieser Hinsicht untersucht zu werden und würden sehr wahrscheinlich ähnliche Eigentümlichkeiten aufweisen, die ein äusseres Kennzeichen bei binären Gemischen für die innern Vorgänge sind.

Bemerkenswert ist, dass bei einem bestimmten Mischungspaar die Grösse der Falten in den Kurven für alle Konzentrationen fast identisch ist, dass sie also von der absoluten Grösse der Kontraktion (oder Dilatation) ganz unabhängig ist.

Die Hydrattheorie, welche annimmt, dass für bestimmte Zusammensetzungen chemische Verbindungen entstehen, die sich graphisch durch

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. 1908, 833.
[2]) Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse 1906, 290.

stark ausgeprägte Wendepunkte kennzeichnen, steht somit in völligem Gegensatz zu meinen Versuchen. Wenn jede Wendung in der Kurve das Kennzeichen einer Verbindung wäre, so müsste man auch annehmen, dass eine bestimmte, bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Verbindung sich durch Temperaturerhöhung sukzessiv in mehrere andere Verbindungen umwandelt. Dies ist um so weniger denkbar, als die Kurven für alle Konzentrationen gleiche Wendungen zeigen, also nicht nur für die Konzentrationen, welche nach der Hydrattheorie bestimmten Verbindungen entsprechen, sondern auch für alle dazwischenliegenden Konzentrationen.

Eine völlige Erklärung der beim Mischen entstehenden Volumänderungen und deren Variationen mit der Temperatur wird vielmehr durch Betrachtungen über die Komplexität der Flüssigkeitsmolekeln gegeben werden können. Wegen Mangel an vollständigen Daten muss ich mich vorläufig darauf beschränken, nur eine Skizze einer solchen Theorie zu geben.

Aus den Arbeiten von Ramsay und Shields[1]) geht hervor, dass viele Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole, Säuren, usw.) associiert sind, d. h. dass eine gewisse Anzahl ihrer Molekeln eine n-mal grössere Molekulargrösse haben, als diejenige, welche durch ihre Formel ausgedrückt wird. — Physikalische Agenzien, wie z. B. Temperaturerhöhung, dissociieren teilweise diese Aggregate in einfachere Molekeln, nach den Gesetzen der chemischen Gleichgewichte.

De Heen[2]) hat gezeigt, dass diese Dissociation[3]) von einer Volumverminderung begleitet ist, die im Gegensatz wirkt zu der Volumvergrösserung, die durch Temperaturerhöhung hervorgerufen wird. van Laar[4]) hat ausgerechnet, dass diese Verminderung beim Wasser so bedeutend ist [8·44 ccm für die gänzliche Umwandlung von 1 Mol = 18 g $(H_2O)_2$ in $2\,H_2O$], dass sie momentan den Volumzuwachs durch Temperaturerhöhung übertrifft (Dichtemaximum bei 4°): für alle andern Flüssigkeiten ist diese Volumverminderung kleiner (z. B. 2 ccm für 1 Mol = 46 g Äthylalkohol) und erreicht nicht an Bedeutung die Volumvergrösserung durch Temperaturerhöhung.

In einem System von zwei Flüssigkeiten können wir annehmen, dass das Beimischen eines fremden Stoffes zu einer associierten Flüssigkeit deren Molekeln zum Teil spaltet, also einen ähnlichen Einfluss

[1]) Journ. of Chem. Soc., Tr., 1893, 1089.

[2]) Mém. cour. Acad. Roy. Belgique 1880, 49.

[3]) Nicht verwechseln mit der elektrolytischen Dissociation.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 1 (1899).

ausübt wie der Temperaturzuwachs, und dass auf diese Weise eine Kontraktion entsteht. Dagegen kann zugleich vorkommen, dass sich neue Associationen bilden zwischen den Molekeln beider Flüssigkeiten; diese Komplexbildung wirkt natürlich im entgegengesetzten Sinne, d. h. dass sie das Volumen vergrössert. Je nachdem der eine oder der andere dieser Einflüsse die Oberhand behält, beobachtet man endgültig eine Kontraktion oder eine Dilatation. — Erhöht man die Temperatur in einem solchen Gemisch, so zersetzen sich all diese Komplexe, jedes nach seiner eigenen Dissociationskonstante. Für eine Flüssigkeit im reinen Zustande ist diese Dissociationskonstante keine einfache Funktion der Temperatur; daher ist es nicht erstaunlich, dass in einem viel kompliziertern Vorgange (wie es bei binären Gemischen der Fall ist) die Kontraktionskurven mehrmals Wendepunkte aufweisen. Da das Wasser von allen Flüssigkeiten die grösste Zusammenziehung durch Dissociation gibt, ist es nicht erstaunlich, dass die meisten wässerigen Lösungen eine Kontraktion aufweisen.

Diese Betrachtungen stellen natürlich nur einen allgemeinen Grundriss der Theorie dar, in welcher andere Faktoren — wie z. B. der innere Druck — auch ihren Platz finden werden.

Lüttich, Juli 1910.
Universität, Institut für allgemeine Chemie.

Zur Verdampfung des Salmiaks.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 27. 9. 10.)

Ebenso wie früher ich[1]), kommt nunmehr auch Herr F. E. C. Scheffer[2]) zu dem Ergebnis, dass die Versuche von Baker, Abegg und Johnson[3]) über den Dampfdruck des trockenen und feuchten Salmiaks zu der Annahme nötigen, dass in diesen beiden Fällen das Potential des festen Salmiaks verschieden ist[4]). Während ich den Schluss rechnerisch begründet habe, macht sich Herr Scheffer die Sache insbesondere durch Betrachtung der räumlichen Darstellung heterogener Gleichgewichte klar. Ich hätte dazu nichts zu bemerken, wenn nicht Herr Scheffer[5]) folgendes sagen würde: „Dass die thermodynamischen Potentiale im festen Zustande ungleich sind, ist eingeschlossen in der Erklärung, die Wegscheider geben will. Die Annahme zweier verschiedener allotroper Formen hat ja diese Ungleichheit des μ zur Folge; wir brauchen jedoch meines Erachtens diese Annahme nicht — es besteht ausserdem keine einzige Indikation dieser Polymorphie —, weil auch bei seiner Erklärung die Gleichheit der Drucke ein Zufall bleibt."

Diese Bemerkung erweckt den Anschein, als wenn Herr Scheffer das Problem nach seiner thermodynamischen Seite irgendwie weitergeführt hätte als ich. Das ist aber nicht der Fall. Ich habe als erster in der Literatur[6]) ausgesprochen, dass die Thermodynamik mit den Versuchsergebnissen über den Dampfdruck des Salmiaks (wenn man das Vorliegen von Gleichgewichten zugibt, was auch Herr Scheffer tut) nur durch Annahme zweier verschiedener Potentiale des festen Salmiaks in Einklang gebracht werden kann. Das ist das Wesentliche, und zu dieser Ansicht ist Herr Scheffer nun auch gelangt. Dann besteht aber auch das Bedürfnis, diese Potentialverschiedenheit in eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 97 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 451 (1910).

[3]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 455, 457 (1908).

[4]) a. a. O. S. 456.

[5]) a. a. O. S. 458.

[6]) Wie ich einem Referat von Bodenstein [Z. f. Elektroch. **15**, 394 (1909)] entnehme, ist man im Nernstschen Konversatorium zu der gleichen Auffassung gelangt.

der bekannten Kategorien einzureihen, und es ist eine fast selbstverständliche Notwendigkeit, die Möglichkeit einer Polymorphie in Betracht zu ziehen. Denn die Verschiedenheit der Potentiale bei Gleichheit der Temperatur und des Drucks und gleicher chemischer Zusammensetzung kann entweder auf Wesenverschiedenheit des festen Körpers in beiden Fällen beruhen; das Auftreten eines festen Körpers in zwei unter gleichen äussern Bedingungen verschiedenen Formen nennt man aber (soweit nicht Isomerie vorliegt) Allotropie oder Polymorphie. Oder es kann sein, dass die Verschiedenheit der Potentiale nicht im Wesen des festen Stoffes selbst, sondern in der Berührungsfläche mit der Dampfphase ihre Ursache findet; dann handelt es sich um eine Veränderung der Oberflächenspannung. Diese beiden Deutungen für die thermodynamisch notwendige Annahme zweier verschiedener Potentiale des festen Salmiaks habe ich gegeben. Ich habe also die Annahme der Polymorphie nicht als die einzig mögliche betrachtet, wie man nach der Darstellung Scheffers glauben könnte; aber immerhin ist sie vorerst die wahrscheinlichste. Scheffer äussert sich nicht darüber, wie er sich die Verschiedenheit der zwei Potentiale des festen Salmiaks vorstellt. Insolange er aber nicht zeigt, dass entweder die Verschiedenheit auf die Oberflächenspannung zurückgeführt werden muss, oder dass noch eine dritte Deutung dieser Verschiedenheit möglich ist, oder dass die Verschiedenheit der Potentiale nicht besteht, ist er wohl nicht berechtigt, die Annahme einer Polymorphie beim Salmiak abzulehnen.

Man darf nicht verlangen, dass die Annahme der Polymorphie, welche nur die einfachste Deutung der thermodynamisch notwendigen Potentialverschiedenheit ist, zugleich die auffällige Erscheinung erkläre, dass die Dampfdrucke des feuchten und trockenen Salmiaks gleich sind. Für die Erklärung dieser Erscheinung sind, wie ich schon hervorgehoben habe[1]), weitere Voraussetzungen nötig, und zwar die Annahme gewisser Beziehungen zwischen thermischen Grössen. Das Stattfinden dieser Beziehungen ist aber, wie ich dort dargelegt habe, durchaus nicht unwahrscheinlich. Wenn die Gleichheit der beiden Dampfdrucke auf solchen Beziehungen beruht, so ist es auch begreiflich, dass diese Gleichheit innerhalb eines grössern Temperaturintervalls bestehen bleibt, da die Änderungen der Wärmetönungen mit der Temperatur nicht allzu gross sind.

[1]) a. a. O. S. 108.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Übersättigungstheorie einiger scheinbar rhythmischer Reaktionen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

(Neurologisches Institut, Frankfurt a. M., Direktor L. Edinger.)

(Eingegangen am 5. 9. 10.)

Eine Erscheinung schien gegen die Ansicht Ostwalds[1]) zu sprechen, dass hauptsächlich in Übersättigungserscheinungen die Ursache zu suchen sei für die schichtungsweise Ablagerung des Silberchromats, welche beim Eindiffundieren von Silbernitrat in eine alkalichromathaltige Gelatinegallerte zustandekommt. Bei Plattenversuchen kann man nämlich zuweilen durch Aufsetzen eines Alkalichromattropfens auf einen ältern Silbernitratdiffusionskreis ein zweites Ringsystem erzeugen, welches von dem ersten auffallend wenig gestört wird. Die Anwesenheit der frühern Keime hätte aber nach meiner frühern Annahme[2]) die Entstehung übersättigter Lösungen unmöglich machen sollen.

Diese Auslegung war falsch. Die Gesetze, welche für den flüssigen Zustand gelten, dürfen nicht alle auf den gallertigen übertragen werden. Es können nämlich im gallertigen Milieu derartige Lokalisierungen stattfinden, dass man bei ihrer Beobachtung an die Hofmeistersche Protoplasmatheorie erinnert wird, nach welcher in den einzelnen Wabenkammern chemische Prozesse verlaufen können, ohne sich direkt zu beeinflussen. Nur zeigt sich bald, dass hier und auch bei vielen Prozessen im Protoplasma keine undurchlässigen Wände gewisse Isolierungen bewirken, sondern Gebilde, welche gerade das Gegenteil von solchen sind, nämlich materieärmere Räume.

Setzt man einen Tropfen Silbernitratlösung auf eine Gelatinegallertschicht, welche einen (nicht zu hohen) Gehalt hat an Chlornatrium oder Kaliumbichromat oder einem andern darin diffusiblen Salz, das mit Silbernitrat einen Niederschlag gibt, so diffundiert nicht nur das Silbernitrat zentrifugal, sondern auch das in der Gallerte zuerst gleichmässig verteilte Salz zentripetal: in der Richtung auf den Tropfen zu. Denn

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 365 (1897).

[2]) Liesegang, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 444 (1907).

bei seinem Bestreben, sich gleichmässig in den verfügbaren Raum zu verteilen, geht das Chlor usw. dorthin, wo es aus der Lösung entfernt wird. In der Nähe des Chlorionenvakuums erfolgt der Nachschub rascher als in einiger Entfernung davon. Deshalb ist der wachsende Chlorsilberkreis von einer chlorarmen Zone umgeben. Diese Höfe werden deutlich sichtbar, wenn man einige Zeit nach dem Aufsetzen des Tropfens die ganze Schicht mit Silbernitratlösung überstreicht. Sie veranlassen ferner, dass die Diffusionsweite des Silbernitrats durch einen zweiten aufgesetzten Tropfen oft auf Entfernungen von mehr als 10 mm in der Verbindungslinie der beiden Tropfen erheblich erhöht wird, und dass dadurch chemische Anziehungen[1]) vorgetäuscht werden.

Derartige Höfe bilden sich auch um das nascierende Silberchromat aus. Diese Höfe haben dabei gar nichts mit jenen zu tun, welche zwischen den Silberchromatschichtungen liegen. Denn die letztern sind zurückzuführen auf die Diffusion des übersättigt gelösten Silberchromats nach den Orten der Fällung hin. — Beide Hofsorten ermöglichen das Zustandekommen der folgenden Erscheinungen:

Zuweilen wird die metastabile Grenze des Silberchromats, welches beim Eindringen von Silbernitrat in eine kaliumbichromathaltige Gelatinegallertschicht entsteht, etwas früher an der obern und untern Oberfläche der Gallerte als innerhalb derselben erreicht. Da das in der Mitte liegende Material zu den beiden Keimstreifen wandert, können zwei übereinanderliegende Linien statt der einen entstehen.

Waren die aufgesetzten Silbernitrattropfen nicht ganz kreisförmig, so traten leicht Störungen im Ringsystem auf. Dasselbe ist dann von radiären Rissen durchzogen. Die dicht aneinander stossenden rechten und linken Partien haben dann einen Unterschied von einer halben Wellenlänge. Man findet ebenso häufig Fälle, in welchen die Liniensysteme durch eine Zickzacklinie verbunden sind, wie solche, in denen die Verbindung vollkommen fehlt. Letztere lassen besonders deutlich erkennen, auf welch kurze Strecken die Keimwirkung in Gallerten versagen kann, und dass die linienförmige Ablagerung mehr dadurch bedingt ist, dass in der betreffenden Gegend die metastabile Grenze erreicht ist, als dadurch, dass Anfänge der Linie sich durch Keimwirkung verlängern.

Wandern Silbernitrat und Phosphorsäure in einer Gallertschicht gegeneinander, so findet man häufig in jener Gegend, in welcher sich die Diffusionskreise durchdrungen haben, zwei Schichtungssysteme, die konzentrisch zu je einem der Diffusionszentren sind. Deren Ausbildung

[1]) Liesegang, Ann. d. Phys. [4] **19**, 406 (1906); **32**, 1095 (1910).

wird dadurch ermöglicht, dass das eine an der Glasseite, das andere an der freien Oberfläche der Gallertschicht liegt.

Dies ist auch der Grund für die Möglichkeit der Ausbildung jener sich scheinbar durchschneidenden Ringsysteme aus Silberchromat, welche gegen die Ostwaldsche Theorie zu sprechen schienen: sie liegen dann nicht in einer Ebene.

Ein mehr positiver Beweis, dass es sich bei der Schichtungsbildung in der Hauptsache um die Folgen von Übersättigungserscheinungen handle, kann dann erbracht werden, wenn man chemische und auch die von Bechhold[1]) angeführten kolloidchemischen Vorgänge bei einem Versuch ganz ausschaltet. Das ist der Fall, wenn durch das einfache Kristallisieren eines Salzes in einer Gallerte Schichtungen entstehen. Hausmann[2]) hatte diese Möglichkeit zwar abgestritten, und ein bisher veröffentlichter Fall von Schichtungsbildung beim Auskristallisieren von Kaliumbichromat in einer trocknenden Gelatineschicht[3]) hatte die Erscheinung nur sehr unvollkommen gezeigt. Mit andern Salzen lassen sich dagegen fast ebenso vollkommen geschichtete Gebilde erzielen wie mit Silberchromat. Setzt man z. B. einen grössern Tropfen einer konzentrierten Lösung von Trinatriumphosphat auf eine Gelatinegallertschicht, so lagern sich beim Eintrocknen die Kristalle in streng gesonderten Linien konzentrisch innerhalb der ehemaligen Tropfengegend ab. Linie und Zwischenraum können bis zu 1 mm Breite erreichen. Diese Schichtung kann also nicht zurückgeführt werden auf einen chemischen Umsatz mit dem Calciumsalz, welches die Gelatine eventuell verunreinigt hatte; denn die durch letztern Vorgang entstehenden Schichtungen haben nur etwa die Grössenordnung der Schichtungen in den quergestreiften Muskeln, also 2 bis 5 μ.

Dies deutet alles darauf hin, dass in der Hauptsache Übersättigungen Anlass geben zum Auftreten jener von Ostwald studierten Erscheinungen, welche manche Strukturen und rhythmischen Vorgänge in den Organismen zu erklären vermögen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 189 (1905).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 110 (1904).
[3]) Liesegang, Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 365 (1907).

Über die Reifung von Silberhaloidemulsionen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

(Neurologisches Institut, Frankfurt a. M., Direktor L. Edinger.)

(Eingegangen am 24. 9. 10.)

Durch Erwärmung und andere Mittel kann bekanntlich das Korn der für photochemische Zwecke bestimmten Chlor- oder Bromsilbergelatineemulsion vergröbert werden. Theoretisch sind zwei Wege hierbei möglich: Die Molekülkomplexe der Silberhaloide könnten als solche zusammentreten, wie dies bei der Ausflockung vieler Kolloide der Fall ist. Oder einige Teilchen könnten dadurch nach dem von Ostwald angegebenen Prinzip auf Kosten von kleinern Teilchen wachsen, dass letztere intermediär gelöst werden. Eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten würde es sein, wenn zwei oder mehr ungelöste Teilchen durch intermediär gelöst gewesenes Material verkittet würden.

An flüssigen Emulsionen lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden, ob das eine oder das andere die Ursache war. Nach deren Erstarrung zu Gallerten ist aber die Beweglichkeit fester Teilchen und damit die erste Möglichkeit ausgeschlossen. Es zeigt sich, dass auch dann eine sehr starke und schnelle Reifung eintreten kann.

Es muss dann aber natürlich ein intermediäres Gelöstsein ermöglicht sein. Kolloides Silber, welches nach der Methode von Carey Lea bereitet und dann in Gelatinegallerte verteilt wurde, reift nicht. Soda, Nitrit, Schwefelsäure, welche keine Bromsilberlöser sind, und welche trotzdem eine gewisse Reifung von flüssigen Bromsilberemulsionen herbeizuführen vermögen, wirken nach den Beobachtungen von Lüppo-Cramer[1]) auf getrocknete Bromsilbergelatineschichten nicht mehr reifend.

Die folgenden Versuche geben einige Einblicke in den Mechanismus der „Ostwaldreifung".

Glasplatten wurden bedeckt mit einer Emulsion aus:

10proz. Gelatinelösung 180 ccm,
10proz. Lösung von Chlorcalcium ($CaCl_2 + 2H_2O$) 5 ccm,
20proz. Lösung von Silbernitrat 5 ccm.

---

[1]) Photographische Probleme, Halle 1907, S. 9.

Nach dem Gelatinieren der sehr feinkörnigen Schicht wurden Tropfen von je $^1/_2$ ccm verschiedener Salzlösungen darauf gesetzt. Ein solcher von 20proz. Silbernitratlösung erzeugte keine Vermehrung der Trübung, obgleich doch infolge des Chlorcalciumüberschusses der Emulsion eine Zunahme an Chlorsilber im Diffusionskreis erfolgen musste. Dagegen bewirkte ein Tropfen von 10proz. Chlorcalciumlösung im Bereich des Diffusionskreises eine sehr erhebliche Zunahme der Dichtigkeit. Diese ist dann nur durch eine Steigerung der Reifung bedingt.

Diese Zonen der Reifung unterscheiden sich in einigen wesentlichen Punkten von jenen Zonen der Neubildung, welche entstehen, wenn man einen Chlorcalciumtropfen in eine Silbernitratgallerte eindiffundieren lässt. In letzterm Falle ist der Diffusionskreis aussen sehr scharf begrenzt. Diese Diffusion ist nicht „diffus", weil die Silberionen jenseits der Grenze nur dann ein Überschreiten der letztern gestatten, wenn genügend Chlorionen dort angelangt sind. Ganz anders ist es beim Reifungskreis: In der Nähe des Tropfens ist die Dichtigkeit am grössten, nach der Peripherie hin nimmt sie allmählich ab. Die Reifung steigt bis zu einem gewissen Grad mit der Konzentration des Chlorsalzüberschusses. Ein Tropfen 1proz. Chlorcalciumlösung vermag in dieser gelatinereichen Emulsion keine Reifung mehr zu bewirken. Und da nach der Peripherie hin in diesem Fall ein gleichmässiges Konzentrationsgefälle vorhanden ist, hat die Reifung dort erst eine geringere Höhe erreicht, oder sie hat dort noch gar nicht begonnen.

Der zweite Unterschied gegenüber Neubildungen ist folgender: Zwei Kreise von neu entstehendem Chlorsilber beeinflussen sich gegenseitig, wenn sie sich auf etwa 10 mm genähert haben. Da das Silbernitrat dem Chlornatrium entgegendiffundiert, tritt in der Gegend zwischen den beiden Kreisen eine stärkere Verarmung an Silberionen ein als an den andern Stellen, und deshalb erstreckt sich nach dorthin die Chlorsilberbildung weiter[1]). Beim Fortschritt der Annäherung wird aber die Dichte des Chlorsilbers dort immer geringer, und schliesslich bleibt dieses wegen vollkommenen Fehlens von Silberionen ganz aus. Dort, wo die Kreise zusammentreffen sollten, befindet sich also eine silberfreie Lücke. Von solchen gegenseitigen Beeinflussungen ist nun bei den Reifungskreisen absolut nichts zu sehen. Sie wachsen nicht rascher aufeinander zu, und sie stossen ohne Hofbildung aneinander. Zunächst ist man geneigt, dies mit einem einfachen Hinweis darauf abzutun, dass das Chlorsilber sich nicht so wie Silbernitrat verhalten kann, weil es nicht diffusibel ist. Aber es ist dabei doch ein für den Mechanismus dieser

[1]) Liesegang, Ann. d. Phys. [4] **19**, 406 (1906); **32**, 1095 (1910).

Reifung wichtiges Moment zu beachten: Sie ist nur möglich, wenn ein Teil des Chlorsilbers intermediär gelöst wird. Damit wird dieses diffusibel. Ohne Diffusibilität wäre ja hier gar keine Ortsveränderung möglich, und diese muss doch vorausgesetzt werden, wenn aus vielen kleinen Chlorsilbermolekülkomplexen wenige grosse entstehen. — Das Ausbleiben des Hofs trotz dieser Verhältnisse weist darauf hin, dass die zweite Phase der Reifung, d. h. die Wiederfällung des Chlorsilbers, sehr rasch auf die erste Phase, d. h. auf die Lösung folgt. Bei dieser Versuchsanordnung ist es ja auch so, dass an der Grenze der Reifung noch gar kein grosser Chlorcalciumüberschuss vorhanden sein kann. Es löst sich darin nur wenig Chlorsilber, das dann bald auf Körner, die durch ihre Grösse oder Lage nur um ein ganz geringes bevorzugt zu sein brauchen, wieder niedergeschlagen wird. — Wie die Lage bei diesen Reaktionen im gallertartigen Milieu neben der Korngrösse eine wichtige Rolle spielt, sieht man besonders bei den rhythmischen Reifungen des Silberchromats.

Dringt Chlorcalciumlösung in Silbernitratgallerte ein, so kombiniert sich Neubildung und Reifung von Chlorsilber. Der äussere Teil des Chlorsilberkreises ist (bei genügendem Gelatinereichtum) ungereift, im Innern, wo der Chlorcalciumüberschuss genügend ist, steigt die Trübung immer mehr an. Es täuscht dies ein Konzentrationsgefälle des Chlorsilbers vor, welches in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Bemerkenswert sind ferner die Vorgänge beim Eindringen von Bromkalium in die oben beschriebene Bromsilbergelatineschicht. Indem sich das Chlorsilber in Bromsilber umwandelt, wird Chlorkalium frei. Dies diffundiert vor und bewirkt an der Peripherie eine Reifung des Chlorsilbers. Das beim Nachdringen des Bromkaliums entstehende Bromsilber stellt also eine Pseudomorphose auf dem gereiften Chlorsilber dar. Bei Verwendung von schwachen, z. B. 1proz. Bromkaliumlösungen kann es dazu kommen, dass die Stelle unter dem Tropfen geringe Trübung zeigt, weil hier eine Pseudomorphose auf noch ungereiftem Chlorsilber erfolgte, und das Bromkalium zur Herbeiführung einer Nachreifung zu schwach war. An der Peripherie nimmt dagegen — im Gegensatz zu den früher beschriebenen Präparaten — die Trübung zu.

Versetzte man die Chlorsilberemulsion vor dem Guss mit der in der photochemischen Praxis so vielfach verwendeten Zitronensäure, so wird die Reifungswirkung einer eindiffundierten Chloridlösung ausserordentlich abgeschwächt. Während die säurefreie Emulsionschicht noch unter 5proz. Chlorcalciumlösung dichter wurde, blieb bei säurehaltiger

die Wirkung unter einer 10proz. Lösung ganz aus, und diejenige unter 40proz. Lösung erstreckte sich nur auf geringe Entfernung. Bei deren Erklärungsversuchen wird man neben direkten Wirkungen auf das Chlorsilber auch noch das zu beachten haben, dass infolge einer teilweisen Hydrolyse der Gelatine durch das Wasserstoffion deren Kolloidatorwirkung erhöht worden sein könnte.

Zusammenfassung.

Die erheblichen Reifungen, welche man in erstarrten Chlorsilbergelatineemulsionen erhalten kann, sind nur zu erklären durch ein intermediäres Gelöstsein von Teilen des Chlorsilbers. Eine Reifung durch direkten Zusammentritt von kleinen Molekülkomplexen zu grössern ist hier ausgeschlossen. Ein Vergleich mit Ausflockungen und Agglutinationen, wie er zuweilen angestellt worden ist, kann also nicht stimmen.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission 1911.

Im Herbst 1909 votierte der Vorstand der Londoner chemischen Gesellschaft einstimmig dafür, den Jahresbericht der Atomgewichtskommission im September oder Oktober anstatt wie bisher im Januar herauszugeben. Die chemische Gesellschaft von Frankreich schloss sich diesem Votum an, und in Amerika ist die Meinung gleichfalls für die vorgeschlagene Änderung günstig gewesen. Daher ist die Änderung hiermit ausgeführt worden[1]).

Die für das neue Verfahren beigebrachten Gründe sind sehr einfach. Zunächst beginnt das Schuljahr, wenigstens in den meisten Erziehungsanstalten, im Herbst. Es ist wünschenswert, dass alsdann die Lehrer die neueste Atomgewichtstabelle zu ihrer Verfügung haben, damit Änderungen nach Beginn des Schuljahres vermieden werden. Zweitens sind die Verleger der Lehrbücher gewohnt, ihre neuen Sachen im Herbst herauszugeben, und wünschen oft rechtzeitige Benachrichtigung über die zu erwartenden Änderungen. Die vorgeschlagene Änderung in dem Termin der Ausgabe der Tabelle ist daher eine Hilfe für Lehrer, Studierende und Verleger und bringt niemand Nachteile. Die unmittelbare Nützlichkeit der Tabellen wird erhöht, und dieses Ziel zu erreichen, sollte der Hauptzweck des Komitees sein.

Seit dem Erscheinen des Berichts für 1910 ist eine Anzahl wichtiger Veröffentlichungen über Atomgewichte erschienen. Die erhaltenen Ergebnisse sind kurz die folgenden.

Chlor. Dichte, Volumenzusammensetzung und Kompressibilität von Chlorwasserstoff sind von Gray und Burt[2]) mit grosser Sorgfalt gemessen worden. Aus der Dichte und der Volumenzusammensetzung

[1]) Um der geschichtlichen Genauigkeit willen bemerke ich hier, dass ich gegen diesen Vorschlag (der mir seinerzeit als ein Vorschlag von Sir T. E. Thorpe mitgeteilt wurde) gestimmt habe. Mein Widerspruch wurde damit begründet, dass für die Zukunft die Ermittlung, welche Atomgewichte in einer ältern Abhandlung gebraucht worden sind, durch die Abweichung des „Atomgewichtsjahres" vom bürgerlichen erschwert werden würde. Dass die Angelegenheit dem Votum der chemischen Gesellschaften in London und Paris unterbreitet werden sollte und wurde, ist mir erst aus dem vorliegenden Bericht bekannt geworden. W. Ostwald.

[2]) Journ. Chem. Soc. **95**, 1633.

folgt $Cl = 35{\cdot}459$, wenn $H = 1{\cdot}00762$ gesetzt wird. Aus der Dichte und der Kompressibilität folgt $Cl = 35{\cdot}461$. Das Mittel, 35·460, ist identisch mit dem Wert, der in den Tabellen der letzten Jahre enthalten war.

Die Dichte des Chlorwasserstoffs ist von Scheuer[1]) untersucht worden, welcher Messungen unter verschiedenen Umständen ausgeführt hat. Sein Schlussergebnis aus seiner eigenen Arbeit und der von Gray und Burt ist $Cl = 35{\cdot}466$.

Lithium. In ihrer wichtigen Arbeit über das Atomgewicht des Lithiums massen Richards und Willard[2]) drei unabhängige Verhältnisse, nämlich Silber zu Lithiumchlorid, Silberchlorid zu Lithiumchlorid und Lithiumperchlorid zu Lithiumchlorid. Aus diesen Verhältnissen konnten unabhängig von allen andern Messungen die drei folgenden Atomgewichte abgeleitet werden:

$$Li = 6{\cdot}939$$
$$Cl = 35{\cdot}454$$
$$Ag = 107{\cdot}871.$$

Der Wert für Silber weicht von dem bisher angenommenen, 107·88, um etwa $^1/_{12000}$ ab, was wahrscheinlich weniger ist als die gegenwärtige Unsicherheit. Der für Chlor weicht stärker ab, nämlich um $^1/_{6000}$. Die neuen Zahlen dürfen sicherlich die grösste Bedeutung beanspruchen; angesichts aber der ausgezeichneten Arbeiten anderer Forscher wäre es unvorsichtig, die Tabelle allzu schnell zu ändern. Für Lithium indessen ist der neue Wert 6·94 an Stelle des frühern 7·00 anzunehmen.

Strontium. In ihren Bestimmungen über das Atomgewicht des Strontiums massen Thorpe und Francis[3]) sechs Verhältnisse mit den folgenden Ergebnissen:

$2\,Ag : SrBr_2$	$Sr = 87{\cdot}645$
$2\,AgBr : SrBr_2$	87·653
$2\,Ag : SrCl_2$	87·642
$2\,AgCl : SrCl_2$	87·645
$SrBr_2 : SrSO_4$	87·629
$SrCl_2 : SrSO_4$	87·661
Mittel:	87·646

Die Autoren nehmen $Sr = 87{\cdot}65$ an. Richards hat 87·62. In der Tabelle ist ein Zwischenwert 87·63 angenommen worden.

Phosphor. Baxter und Jones[4]) haben diesen Wert neu bestimmt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 575 (1910).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 4.
[3]) Proc. Roy. Soc. 1910, 83. A.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 298.

Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Silbertriphosphat finden sie $P = 31{\cdot}043$, für $Ag = 107{\cdot}88$. Die abgerundete Zahl 31·04 ist angenommen.

Vanadium. Prantl und Bleyer[1]) finden aus dem Verhältnis zwischen Vanadylchlorid und Silberchlorid in zwei Versuchsreihen $Vd = 50{\cdot}563$ und $51{\cdot}133$. Eine spätere Abhandlung[2]) ergibt gleichfalls aus der Analyse des Vanadyltrichlorids $V = 51{\cdot}061$. Reduktionen von V_2O_5 zu V_2O_3 ergaben $V = 51{\cdot}374$, doch betrachten sie das letztere Verfahren als unsicher. Provisorisch kann $V = 51{\cdot}06$ angenommen werden.

Tellur. Marckwald und Foizik[3]) folgern auf Grund eines ziemlich verwickelten Verfahrens, das auf der Oxydation des Tellurdioxyds durch Kaliumpermanganat beruht, $Te = 127{\cdot}61$. Dies stimmt mit mehrern der neuern Bestimmungen dieser Konstante überein; das Verfahren scheint indessen nicht exakt genug, um eine Änderung der Tabelle zu rechtfertigen.

Rhodium. Zwei Dissertationen über das Atomgewicht des Rhodiums stammen aus Gutbiers Laboratorium in Erlangen. Renz reduzierte Rhodiumpentaminbromid in Wasserstoff und fand $Rh = 102{\cdot}92$. H. Dittmar[4]) fand bei analoger Reduktion des Chlorids $Rh = 102{\cdot}93$.

Platin. Die sehr sorgfältige Arbeit von Archibald[5]) über das Atomgewicht des Platins beruht auf Analysen der Chlor- und Bromplatinate des Kaliums und Ammoniums. Insgesamt wurden 28 Verhältnisse gemessen, aus denen Werte zwischen 195·19 und 195·25 für Pt folgen. Das arithmetische Mittel ist $Pt = 195{\cdot}22$. Archibald benutzt in seiner endgültigen Diskussion nur zwölf Verhältnisse, aus denen der Mittelwert $Pt = 195{\cdot}23$ folgt. In die Tabelle ist die Zahl 195·2 aufgenommen worden.

Die inerten Gase. Watson[6]) hat die Dichten und Molekulargewichte von Helium und Neon neu bestimmt. Als Atomgewichte ergeben sich $He = 3{\cdot}994$ und $Ne = 20{\cdot}200$. In einer andern Abhandlung[7]) wendet er die kritischen Konstanten von Krypton und Neon auf

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 152.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 257.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1710. Vgl. Browning und Flint, Journ. Amer. Chem. Soc. [4] **28**, **347**, wo Hinweise auf die möglicherweise komplexe Beschaffenheit des Tellurs enthalten sind.

[4]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen **40**, 184.

[5]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 721.

[6]) Journ. Chem. Soc. **97**, 810.

[7]) Journ. Chem. Soc. **97**, 833.

die von Moore bestimmten Dichten an und findet $Kr = 82{\cdot}92$ und $Xe = 130{\cdot}22$. Ferner haben Fischer und Hahnel[1]) neue Bestimmungen der Dichte des Argons veröffentlicht. Ihr Mittelwert, bezogen auf $O = 16$, ist 19·945; die Zahl ist merklich höher als die von Ramsay und Travers und entspricht einem Atomgewicht von $A = 39{\cdot}89$.

Es sei ferner bemerkt, dass eine dritte durchgesehene Ausgabe von Clarkes „Recalculation of the Atomic Weights" neuerlich von der Smithsonian Institution herausgegeben worden ist.

Die Jahrestabelle der Atomgewichte ist nachstehend gegeben; sie enthält nur wenige Änderungen gegenüber der vom vorigen Jahr.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1433.

Clarke. Thorpe. Ostwald. Urbain.

Internationale Atomgewichte 1911.

Ag	Silber	107·88	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·00
Ar	Argon	39·88	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodymium	144·3
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20·2
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	*O*	Sauerstoff	16·000
Be	Beryllium	9·1	*Os*	Osmium	190·9
Bi	Wismut	208·0	*P*	Phosphor	31·04
Br	Brom	79·92	*Pb*	Blei	207·10
C	Kohlenstoff	12·00	*Pd*	Palladium	106·7
Ca	Calcium	40·09	*Pr*	Praseodymium	140·6
Cd	Cadmium	112·40	*Pt*	Platin	195·2
Ce	Cerium	140·25	*Ra*	Radium	226·4
Cl	Chlor	35·46	*Rb*	Rubidium	85·45
Co	Kobalt	58·97	*Rh*	Rhodium	102·9
Cr	Chrom	52·0	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cs	Cäsium	132·81	*S*	Schwefel	32·07
Cu	Kupfer	63·57	*Sb*	Antimon	120·2
Dy	Dysprosium	162·5	*Sc*	Scandium	44·1
Er	Erbium	167·4	*Se*	Selen	79·2
Eu	Europium	152·0	*Si*	Silicium	28·3
F	Fluor	19·0	*Sm*	Samarium	150·4
Fe	Eisen	55·85	*Sn*	Zinn	119·0
Ga	Gallium	69·9	*Sr*	Strontium	87·63
Gd	Gadolinium	157·3	*Ta*	Tantal	181·0
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159·2
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·5
He	Helium	3·99	*Th*	Thor	232·4
Hg	Quecksilber	200·0	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	114·8	*Tl*	Thallium	204·0
Ir	Iridium	193·1	*Tu*	Thulium	168·5
J	Jod	126·92	*U*	Uran	238·5
K	Kalium	39·10	*V*	Vanadium	51·06
Kr	Krypton	82·9	*W*	Wolfram	184·0
La	Lanthan	139·0	*X*	Xenon	130·2
Li	Lithium	6·94	*Y*	Yttrium	89·0
Lu	Lutetium	174·0	*Yb*	Ytterbium	172·0
Mg	Magnesium	24·32	*Zn*	Zink	65·37
Mn	Mangan	54·93	*Zr*	Zirkonium	90·6
Mo	Molybdän	96·0			

Bücherschau.

Handbuch der Physik, zweite Auflage, herausgegeben von O. Winkelmann. Zweiter Band, Akustik von F. Auerbach. X + 714 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 26.—.

Mit diesem Bande ist das vorzügliche Werk, über dessen einzelne Teile fortlaufend berichtet worden ist, nunmehr vollständig geworden. Herausgeber und Verlag dürfen mit Befriedigung die Glückwünsche entgegennehmen, die ihnen für die sachgemässe und bemerkenswert schnelle Durchführung (der älteste Band datiert von 1905) der enormen Arbeit allseitig entgegengebracht werden. Das Gesamtwerk umfasst beinahe 7000 Seiten engen Druckes und enthält bei der konzentrierten Beschaffenheit des Textes eine schier unübersehbare Fülle von Belehrung. *W. O.*

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker, 1. Jahrgang, 1909. Unter Mitwirkung von Fr. Auerbach, O. Knopf, H. Liebmann, E. Wölfling u. a. herausgegeben von Felix Auerbach. XLIV + 450 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1909. Preis M. 6.—.

Der Herausgeber bemerkt mit Recht, dass sein Unternehmen keiner Rechtfertigung bedarf, da derartige Hilfsmittel in den benachbarten Wissenschaften längst sich als dauernd notwendig erwiesen hätten. Der Inhalt ist sehr reichhaltig; es bringt neben dem Kalender und astronomischen wie physikalischen Konstanten und Zahlentafeln kurze Skizzen der Mathematik, Mechanik, Physik und allgemeinen Chemie. Letzterer Teil ist durchaus rationell bearbeitet, und dem Berichterstatter ist es eine Freude, wesentlich die von ihm bevorzugten Fassungen der chemischen Begriffe anzutreffen. Ein kleiner Lapsus liegt S. 351 vor, wo Masse und Gewicht scheinbar als identisch behandelt werden.

Den Schluss des Taschenbuches bilden praktische Nachweise (Zeitschriften, Bücher, Personalien, Bezugsquellen).

Es besteht kein Zweifel, dass das Unternehmen einem vorhandenen Bedürfnis begegnet, und zwar bereits jetzt in sehr befriedigender Weise. *W. O*

Optisches Hilfsbuch für Photographierende von H. Harting. 180 S. Berlin, G. Schmidt, 1909. Preis M. 5.50.

Man darf dieses Hilfsbuch als durchaus zweckentsprechend bezeichnen, da es aus berufener fachkundiger Hand eine gute und insbesondere gut lesbare Übersicht all der Dinge bringt, die den Benutzer, nicht den Verfertiger des Objektivs angehen. Von der Lochcamera über die einfachen Linsen und die zentrierten Systeme wird der Leser zur Erkenntnis der wichtigsten Eigenschaften und Unvollkommenheiten geführt und erfährt schliesslich in einer summarischen Beschreibung der modernen Typen, wie jene Fehler behoben worden sind. Er wird alsdann seine optische Ausrüstung sachgemäss beurteilen und anwenden und auch gegebenenfalls ergänzen können. *W. O.*

The Absorption Spektra of Solutions of certain salts of cobalt, nickel, copper, iron, chromium, neodymium, praseodymium and erbium in water, methylalcohol, ethylalcohol and acetone, and in mixtures of water with the other solvents by Harry C. Jones and John A. Anderson. 110 Seiten und 81 Tafeln. Washington DC, The Carnegie Institution of Washington 1909.

Wie wir es bei den unermüdlichen Verfassern bereits gewohnt sind, überschütten sie uns auch diesmal mit einer fast unübersehbaren Fülle neuen Beobachtungsmaterials, das nicht weniger als 1200 Lösungen umfasst. Die Ergebnisse sind in wohlgelungenen Lichtdrucken der photographisch aufgenommenen Spektren dargelegt, welche so hergestellt worden sind, dass die Schichtdicke stets proportional der Verdünnung gewählt, also das Licht durch die gleiche Menge absorbierenden Mittels beeinflusst wurde; hierdurch treten die spezifischen Einflüsse des Lösungsmittels und Lösungszustandes besonders deutlich in die Erscheinung.

Auf die Einzelheiten kann nicht eingegangen werden, doch sei nicht unterlassen, zu betonen, dass ohne die Hilfe der Carnegie Institution eine derartige Publikation schwerlich möglich geworden wäre. *W. O.*

Anfangsgründe der Maxwellschen Theorie verknüpft mit der Elektronentheorie von F. Richarz. IX + 245 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1909. Preis M. 7.—.

Die vorliegende Einführung in die moderne Elektrizitätslehre wird auch von dem angehenden Physikochemiker warm begrüsst werden, da sie ihm eine wenn auch vielleicht nicht überall bequeme, aber doch klare und zuverlässige Führung in die neuen und wichtigen Gebiete gewährt. Der Inhalt gliedert sich in die Kapitel: Ableitung der Maxwellschen Gleichungen durch Anpassung der alten Theorie an Faradays Anschauungen. Grundlagen einer konsequenten Theorie. Nichtleiter und statische Erscheinungen. Leiter und Leitungsströme. Kraftlinien; erweiterte Potentialtheorie. Elektromagnetismus. Induktion. Schnelle Veränderungen; Ausbreitung der elektromagnetischen Störungen. Wellen. Dieses letzte Kapitel leitet sachgemäss in die elektromagnetische Theorie des Lichtes über.

Die Darstellung setzt eine mässige Kenntnis der höhern Mathematik und der theoretischen Mechanik voraus, ist aber überall bewusst und energisch auf die physikalische Vorstellung hinausgearbeitet. Gerade dadurch wird sich das verdienstliche Werk in unserm Kreise viele Freunde gewinnen. *W. O.*

Druckfehlerberichtigungen.

In der Abhandlung von H. Freundlich: „Über die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Fremdstoffen", Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 245 (1910), muss es heissen:

S. 252—254 dreimal Dibenzyl statt Dibenzil.

In der Abhandlung von J. D'Ans und O. Schreiner: „Die ternären Systeme Alkali-Phosphorsäure-Wasser", Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 95 (1910), muss es heissen:

S. 96, 6. Zeile von oben: griechisch statt lateinisch.

Photochemische Studien.

I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff.
(Zweite Mitteilung.)

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 10.)

Inhalt:

1. Einleitung.

In der vorigen Mitteilung[1]) wurde der Wunsch ausgesprochen, ein Lösungsmittel herauszufinden, in dem die Jodoformzersetzung keine Nachwirkung gibt, und, falls sich ein solches finden lässt, nochmals die Änderung der Geschwindigkeit mit der Konzentration und der Temperatur in denselben zu bestimmen. Es ist zu erwarten, dass die frühern Befunde an Benzol für die reine Lichtreaktion hier eine Bestätigung finden. Die Wirkung verschiedener Lösungsmittel zu studieren, hatte aber auch einen andern Sinn, nämlich es war von Interesse, die Lichtabsorption des Jodoforms für die wirksamen Strahlen in denselben zu bestimmen und sie mit den Geschwindigkeitsmessungen in Vergleich zu ziehen: Ist nun die Lichtabsorption der entscheidende Faktor bei der Geschwindigkeit, und ändert sich dieselbe nur in dem Masse, wie die Absorption sich mit dem Lösungsmittel verändert, oder übt das letztere auch noch einen spezifischen Einfluss auf die Geschwindigkeit und wie gross ist derselbe? In der photochemischen Literatur gibt es keine derartig untersuchten Fälle, und irgendwas voraussagen liess sich aus diesem Grunde nicht. Es wurden folgende Lösungsmittel angewandt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 337 (1910).

Essigsäureäthyläther, $CH_3COOC_2H_5$, Schwefelkohlenstoff, CS_2, Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, Äther, $C_2H_5OC_2H_5$, Benzol, C_6H_6, Äthylalkohol, C_2H_5OH, Aceton, CH_3COCH_3, Methylalkohol, CH_3OH. Zu allen Versuchen wurden die reinen Präparate von Kahlbaum benutzt, ausser dem Alkohol. Dieser wurde von dem Petersburger Laboratorium des Finanzministeriums bezogen, war 99·7 % stark und sonst rein. Ehe wir zu den Versuchsergebnissen übergehen, muss noch über die Titrationsmethode bei diesen verschiedenen Lösungsmitteln berichtet werden. Bei den mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther, erfolgte die Titration auf folgende Weise: Man goss zu einer mit Stärke versehenen Jodkaliumlösung die zersetzte Jodoformlösung und schüttelte. Jodoform, das in Wasser unlöslich ist, bleibt vollständig in dem organischen Lösungsmittel zurück, das Jod geht aber grösstenteils in die wässerige Lösung. Es wird nun unter fortwährendem Schütteln titriert, bis das Schütteln keine Blaufärbung der Stärke mehr hervorruft. In Essigsäureäthyläther konnte man die Titration erst dann anwenden, als man zu der Lösung noch Benzol zugab. Dann ging die Titration auf oben beschriebene Weise glatt vor sich. Bei den mit Wasser sich in allen Verhältnissen mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol und Aceton, wurde auf einfachere Weise verfahren, nämlich die Lösung einfach ins Wasser (ohne KJ) gegossen. Das in Wasser unlösliche Jodoform schied sich als milchige weisse Trübung aus, und das Jod ergab in dem Wasser mit der Stärke eine schöne blaue Färbung. Bei der Titration erhielt man einen scharfen Umschlag. Nur bei sehr starker Konzentration von Jodoform und bei entsprechend starker Ausscheidung von denselben war der Umschlag nicht sehr scharf, aber nach einiger Übung konnte man das Auge daran gewöhnen, die feinen Nuancen der Farbverschiedenheit zu unterscheiden. Zum Schluss sei noch über die Löslichkeit des Jodoforms in den oben erwähnten Lösungsmitteln ein paar Worte gesagt. In Alkohol löst sich Jodoform sehr schwer nur bis 0·1-norm. und dabei sehr langsam. In Methylalkohol löst es sich etwas rascher und mehr. In Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigsäureäthyläther ist es leicht und reichlich löslich. Besonders schnell löst das Jodoform Schwefelkohlenstoff, fast momentan. Nach dieser kurzen Einleitung gehen wir nun zu den Versuchen über.

2. Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit.

Lampe 5. $i = 2{\cdot}5$. $d = 14$ cm. $CHJ_3 = 0{\cdot}02$-norm. Blaue Strahlen = 436.

Tabelle 1.

Essigsaurer Äthyläther, $CH_3COOC_2H_5$.

$T = 20°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	172·7	8·63
50	471·0	9·42
80	706·5	8·83
100	879·2	8·79
122	1130·4	9·27
150	1397·3	9·31
	Mittel:	9·04

Nachwirkung in 105′ = 94·2 $(J).10^5$
$K_n.10^5 = 0{\cdot}9$.

Tabelle 2.

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

$T = 18°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
8	180·6	22·6
20	423·9	21·2
40	894·9	22·4
60	1365·9	22·8
70	1585·7	22·6
	Mittel:	22·3

Keine Nachwirkung.

Tabelle 3.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4.

$T = 20°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	429·3	42·9
20	810·9	40·5
30	1272·0	42·4
50	2067·0	41·3
	Mittel:	41·8

Nachwirkung 30′ = 78. $(J).10^5$
$K_n.10^5 = 2{\cdot}4$.

Tabelle 4.

Äther, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O$.

$T = 18°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	314·0	15·7
40	962·7	24·1
60	1711·3	28·5
70	2072·4	29·6

Keine Nachwirkung und keine Konstanz.

Tabelle 5.

Benzol, C_6H_6.

$T = 20°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	402	40·2
20	794	39·7
35	1414	40·4
	Mittel:	40·1

Nachwirkung 20′ = 111·3 $(J).10^5$
$K_n.10^5 = 5{\cdot}5$.

Tabelle 6.

Äthylalkohol, C_2H_5OH.

$T = 22°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	151·2	2·52
120	302·0	2·52
180	453·0	2·52
240	604·0	2·52
300	755·0	2·52
	Mittel:	2·52

Keine Nachwirkung.

Tabelle 7.

Aceton, CH_3COCH_3.

$T = 18^{\circ}$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
6	0	—
60	39·2	0·65
120	78·5	0·65
180	117·7	0·65
240	157·0	0·65
	Mittel:	0·65

Keine Nachwirkung.

Tabelle 8.

Methylalkohol, CH_3OH.

$T = 20^{\circ}$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$	
0	0	—	
20	62·8	3·1	} 3·2
52	172·7	3·3	
95	262·2	2·8	
150	345·4	2·3	
185	361·1		
220	361·1		
Nach 24 Std.	361·1		

Es stellt sich ein Gleichgewicht ohne Nachwirkung ein.

Die erhaltenen Resultate sind überraschend. Eine so grosse Verschiedenheit in der Wirkung der Lösungsmittel konnte man jedenfalls nicht vermuten. Es zeigt sich nicht nur eine grosse Verschiedenheit in der Geschwindigkeit, wie z. B. bei Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, wo der Unterschied fast das Zehnfache ausmacht, sondern auch der innere Mechanismus scheint sehr stark beeinflusst zu sein. Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Aceton ergeben keine Nachwirkung. Und Methylalkohol führt sogar zu einem scharf definierten Gleichgewichte, welcher auch im Dunkeln sich nicht verschiebt und keine Nachwirkung zeigt. Es macht den Eindruck, dass die Nachwirkung eine Funktion des Lösungsmittels ist. Sicher kann man es aber nicht behaupten, denn es ist ja nicht ausgeschlossen, dass sie auch eine starke Temperaturfunktion ist, in dem Sinne gemeint, dass bei höherer Temperatur auch die andern Lösungsmittel eine Nachwirkung ergeben. D. h., dass die Nachwirkung also doch eine notwendige Folge der Lichtzersetzung des Jodoforms ist, nur die Geschwindigkeit wird sehr stark vom Lösungsmittel beeinflusst. Auf Grund dieser Versuche kann diese Frage nicht gelöst werden. In der Einleitung wurde der Wunsch ausgesprochen, ein Lösungsmittel zu finden, das keine Nachwirkung ergibt. Wir haben fünf solche gefunden. Für die weitern Untersuchungen schien es aber ratsamer, Alkohol zu benutzen, weil er frei von verschiedenen Verunreinigungen erhalten werden konnte. Ehe wir aber zu der Untersuchung der Kinetik der Jodoformzersetzung in Alkohol übergehen, ist es wohl nicht ohne Interesse, ein paar Versuche mit verschiedenen Mischungen der Lösungsmittel miteinander anzustellen. In folgendem werden Mischungen zwischen Benzol und Alkohol, Alkohol und Wasser und Benzol + Alkohol + Wasser genommen und deren Einfluss auf die Geschwindigkeit studiert.

3. Wirkung der Zusätze zu den Lösungsmitteln.

a. Wirkung des Wassers auf Alkohol.

Lampe 5. $i = 2{\cdot}5$. $d = 14$ cm. $CHJ_3 = 0{\cdot}02$-norm. $T = 22^\circ$. Blaue Strahlen.

Tabelle 9.

Alkohol (99·7 %) rein.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	151·2	2·52
120	302·0	2·52
180	453·0	2·52
240	604·0	2·52
300	755·0	2·52
	Mittel:	2·52

Tabelle 10.

95 % Alkohol (*id*) + 5 % Wasser.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	83·05	1·38
120	166·1	1·38
180	241·8	1·34
240	332·0	1·38
300	422·8	1·41
	Mittel:	1·38

Tabelle 11.

85·5 % Alkohol (*id*) + 14·5 Wasser.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	38·75	0·65
150	98·15	0·65
300	196·3	0·65
450	300·0	0·67
	Mittel:	0·65

Tabelle 12.

70 % Alkohol (*id*) + 20 % Wasser.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	28·20	0·47
120	57·28	0·48
180	85·80	0·48
240	113·25	0·47
	Mittel:	0·47

Alle Versuche ergaben keine Nachwirkung.

Wie aus diesen Tabellen zu ersehen ist, vermindert ein Zusatz von Wasser sehr stark die Geschwindigkeit, ohne dass die Konstanz der K-Werte beeinflusst wird. Die Kurve, bei der K und C, die Werte für die Wasserkonzentration, als Koordinaten genommen sind, ergibt einen kontinuierlichen Verlauf, und probiert man, denselben durch eine Formel wiederzugeben, so ergibt sich, dass die Änderung der Geschwindigkeit mit der Wasserkonzentration C (in % ausgedrückt) annähernd durch die Formel:

$$C = (2{\cdot}52 - K.10^5)10^{0{\cdot}48\,(2{\cdot}52 - K.10^5)},$$

befriedigt wird.

Stellen wir die erhaltenen K-Werte in diese Formel ein, so lassen sich die folgenden Konzentrationen berechnen:

für $K = 2{\cdot}52$ ist $C = 0$ ber. und $C = 0$ tatsächlich gefunden,
„ $K = 1{\cdot}38$ „ $C = 4{\cdot}1$ % „ $C = 5$ % „ „
„ $K = 0{\cdot}65$ „ $C = 14{\cdot}9$ % „ $C = 14{\cdot}5$ % „ „
„ $K = 0{\cdot}47$ „ $C = 20$ % „ $C = 20$ % „ „

Die Übereinstimmung ist ziemlich befriedigend, aber weitere Schlüsse lassen sich aus dieser empirischen Formel nicht ziehen.

b. Wirkung des Alkohols auf Benzol.

Lampe 5. $i = 2\cdot5$. $d = 14$ cm. $T = 22°$. $CHJ_3 = 0\cdot02$-norm. Blaue Strahlen.

Tabelle 13.

Benzol — rein.

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
10	604·0	60·4
20	1177·8	58·9
30	1781·8	59·4
40	2355·6	58·9
50	2959·6	59·2
70	4197·8	60·0
	Mittel:	59·5

Tabelle 14.

95% Benzol + 5% Alkohol (99·7%).

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
10	181·2	18·1
15	332·2	22·1
20	558·7	27·9
30	1356·7	45·2
50	2558·0	51·1
60	3397·5	56·6
70	3926·0	56·1

Tabelle 15.

90% Benzol + 10% Alkohol (*id*).

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
10	120·8	12·1
25	430·4	17·2
40	906·0	22·6
55	1630·8	29·6
70	2446·2	34·9
90	3503·2	38·9

Tabelle 16.

80% Benzol + 20% Alkohol (*id*).

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
30	332·2	11·1
60	724·8	12·1
90	1404·3	15·6
120	2265·3	18·9
150	3065·3	20·4
170	3503·2	20·6

Tabelle 17.

70% Benzol + 30% Alkohol (*id*).

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
20	196·3	9·81
30	296·9	9·90
50	498·3	9·97
70	732·4	10·5
90	1011·7	11·2
110	1359·0	12·3
140	2174·4	15·5

Tabelle 18.

95% Benzol + 4½% Alkohol + ½% Wasser.

t'	$(J) . 10^5$	$K . 10^5$
0	0	—
15	156·1	10·4
30	317·1	10·6
60	1887·5	31·5
81	3518·3	43·4

Im Gegensatz zu der Wirkung des Wassers auf Alkohol, die sich nur in einer Verminderung der *K*-Werte mit dem Wassergehalt zeigt, erhalten wir beim Alkoholzusatz zu Benzol keine Konstanz der *K*-Werte. Alkohol vermindert zwar auch die *K*-Werte, aber seine Wirkung scheint mit der Zeit sich zu verändern. Ein Zusatz von Wasser ausserdem zeigte dieselbe Erscheinung noch in höherem Grade. Jedenfalls ist es merkwürdig, dass zwei Lösungsmittel, die, rein angewandt, einen linearen Verlauf ergeben, bei Vermischung es nicht tun.

4. Lichtabsorptionsmessungen.

Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten geschah mit dem König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer. Es wurde die Links-rechts-Vertauschmethode verwandt und je fünf Ablesungen in jeder Reihe gemacht, so dass für jede Bestimmung 20 Ablesungen notwendig waren. Als Lichtquelle wurde die Uviollampe benutzt. Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten wurde nach der Formel:

$$E = \frac{\lg tg\alpha_1 - \lg tg\alpha_2}{d.c},$$

wo d Schichtdicke in cm, c Konzentration in Molen und E den molaren Extinktionskoeffizient bedeuten, ausgeführt.

a. Lichtabsorptionsmessungen an Jodoform.

Tabelle 19.

Äthylalkohol, C_2H_5OH. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	60°45′	25°52′	11·32
	5·0	69 33	17 45	9·23
	10·0	83 06	6 42	9·23
0·01-norm.	2·5	51 15	35 12	9·88
	5·0	58 24	28 12	9·63
	10·0	73 06	15 30	10·74
0·005-norm.	2·5	47 00	38 39	10·19
	5·0	51 24	34 00	10·75
	10·0	61 06	27 33	10·81
			Mittel:	10·20

In der Tabelle sind nur die Mittelwerte der α-Bestimmungen aus zehn Ablesungen angegeben. In den meisten Fällen wurde nur für die blaue Linie 436 der Extinktionskoeffizient bestimmt, in manchen aber auch für die violette 405—8.

Tabelle 20.

Äthylalkohol, C_2H_5OH. Violette Strahlen $\lambda = 405—8$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·01-norm.	2·5	82°05′	9°15	65·79
0·005-norm.	2·5	69 21	20 03	68·92
0·0025-norm.	2·5	58 06	31 27	67·11
	5·0	69 42	20 21	69·01
	10·0	82 33	9 00	67·35
			Mittel:	67·64

Tabelle 21.

Äthyläther, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	59° 45′	27° 45′	10·3
	5·0	74 15	15 15	11·1
	10·0	86 22	3 36	12·0
0·012-norm.	2·5	53 33	33 33	10·3
	5·0	67 03	22 39	12·5
	10·0	77 45	11 51	11·2
0·008-norm.	2·5	49 54	36 51	10·0
	10·0	68 09	21 01	10·2
			Mittel:	10·9

Tabelle 22.

Benzol, C_6H_6. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	73° 42′	15° 36′	21·76
	5·0	85 12	4 57	21·38
0·01-norm.	2·5	61 06	27 50	21·42
	5·0	73 03	16 06	21·11
	10·0	85 06	5 00	21·25
0·005-norm.	10·0	73 36	16 36	21·13
	5·0	61 06	28 00	21·29
	2·5	52 36	35 12	21·45
			Mittel:	21·35

Tabelle 23.

Benzol, C_6H_6. Violette Strahlen $\lambda = 405-8$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·0025-norm.	2·5	65° 40′	23° 42′	112·35
	5·0	76 48	13 06	101·04
0·00125-norm.	2·5	56 18	34 00	111·02
	5·0	65 36	24 24	109·86
	10·0	76 42	13 30	99·68
0·000625-norm.	5·0	55 40	35 03	102·26
	10·0	65 18	26 18	102·94
			Mittel:	105·59

Tabelle 24.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·01-norm.	2·5	63° 21′	26° 18′	24·2
	5·0	74 48	15 06	22·7
	10·0	86 12	3 48	23·5
0·005-norm.	2·5	54 00	34 03	24·7
	5·0	63 06	28 00	22·8
	10·0	75 12	15 06	22·9
0·0025-norm.	10·0	62 51	27 30	22·9
			Mittel:	23·4

Tabelle 25.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Violette Strahlen $\lambda = 405$—8.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·005-norm.	2·5	81°09′	9°06′	128·2
0·0025-norm.	2·5	68 54	21 09	132·2
	5·0	80 42	9 57	123·3
0·00125-norm.	2·5	57 51	32 15	128·5
	5·0	67 30	22 21	123·0
	10·0	80 45	9 57	123·5
			Mittel:	126·4

Tabelle 26.

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	86°24′	4°06′	46·9
0·005-norm.	2·5	62 03	28 36	43·1
	5·0	75 12	15 01	46·0
	10·0	86 30	3 54	47·6
			Mittel:	45·9

Tabelle 27.

Aceton, CH_3COCH_3. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	5	62°03′	28°36′	53·8
	10	74 33	16 42	54·0
0·01-norm.	5	53 27	36 45	51·4
	10	61 39	28 48	52·8
			Mittel:	53·0

Tabelle 28.

Methylalkohol, CH_3OH. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	54°22′	33°03′	66·2
	5·0	63 51	24 03	65·9
	10·0	77 18	11 48	66·3
0·01-norm.	2·5	48 42	38 30	62·3
	5·0	54 45	33 09	67·1
	10·0	65 33	23 30	70·4
			Mittel:	66·4

Tabelle 29.

Essigsäureäthyläther, $CH_3COOC_2H_5$. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	53°45′	33°39′	62·3
	5·0	64 21	23 24	68·2
	10·0	78 57	11 00	71·0
0·01-norm.	2·5	48 30	37 36	66·6
	5·0	54 48	33 00	67·8
	10·0	64 52	23 30	69·0
			Mittel:	67·5

Tabelle 30.

50% Alkohol + 50% Benzol. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·02-norm.	2·5	65° 15′	21° 36′	14·77
	5·0	79 48	9 30	15·21
0·01-norm.	2·5	55 45	29 50	16·33
	5·0	66 09	21 22	15·24
	10·0	79 45	9 24	15·24
			Mittel:	15·36

Tabelle 31.

50% Alkohol + 50% Benzol. Violette Strahlen $\lambda = 405—8$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·0025-norm.	2·5	60° 12′	27° 03′	85·44
0·00125-norm.	2·5	51 45	34 00	87·77
	5·0	60 06	27 06	85·00
			Mittel:	86·07

Tabelle 32.

90% Alkohol + 10% Benzol. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α	E
0·02-norm.	2·5	60° 24′	30° 15′	9·60
	5·0	72 09	18 21	9·71
	10·0	84 54	5 27	10·35
0·01-norm.	2·5	52 48	37 33	9·36
	5·0	60 36	30 15	9·67
	10·0	74 15	16 27	10·79
			Mittel:	9·91

Tabelle 33.

90% Alkohol + 10% Benzol. Violette Strahlen $\lambda = 405—8$.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·005-norm.	2·5	72° 15′	20° 42′	73·39
	5·0	84 33	7 06	77·00
0·0025-norm.	2·5	60 06	32 06	70·85
	5·0	72 24	20 33	74·00
0·00125-norm.	2·5	53 09	38 12	73·38
	5·0	59 54	31 48	71·10
	10·0	72 39	20 27	74·69
			Mittel:	73·49

Tabelle 34.

80% Alkohol + 20% Wasser.

Konz. d. CHJ_3	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·0193-norm.	2·5	60° 30′	31° 31′	9·53
	5·0	72 18	19 06	9·91
	10·0	84 48	5 39	10·60
0·00965-norm.	2·5	52 52	38 33	9·09
	5·0	60 52	31 27	9·69
	10·0	72 24	19 57	9·73
			Mittel:	9·76

Fangen wir nun mit unsern Betrachtungen bei der letzten Tabelle 34 an. Für reinen Alkohol ergab sich $E = 10{\cdot}2$ (Tabelle 19), mit 20% Wasser $E = 9{\cdot}4$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich dagegen sehr stark, wie es uns die Tabellen zur Genüge zeigen. Da ändert sich die Geschwindigkeit beim Verdünnen des Alkohols bis auf 20% fast auf das Fünffache. Also ein direkter Zusammenhang zwischen diesen zwei Faktoren ist hier nicht zu ersehen. Was die Mischungen des Benzols mit Alkohol betrifft, so sind hier überhaupt keine guten Konstanten erhalten worden; alle Versuche ergaben ein Aufsteigen der K-Werte. Deshalb müssen diese Versuche aus unserm Betrachtungskreis gezogen werden.

Die E-Werte dieser Mischungen sind in der Tabelle 35 zusammengestellt und ergeben, dass Benzol + Alkoholmischung sich nach dem Mischungsverhältniss sehr annähernd ändert.

Tabelle 35.

Blaue Strahlen.

Lösungsmittel	E
Alkohol	10·2
80% Alkohol + 20% Wasser	9·76
90% Alkohol + 10% Benzol	9·91
50% Alkohol + 50% Benzol	15·4
Benzol	21·3

Tabelle 36.

Violette Strahlen.

Lösungsmittel	E
Alkohol	67·6
90% Alkohol + 10% Benzol	73·5
50% Alkohol + 50% Benzol	86·07
Benzol	105·6

So ist z. B. für 50% Alkohol + 50% Benzolgemisch das arithmethische Mittel von beiden $E = \frac{10{\cdot}2 + 21{\cdot}3}{2} = \frac{31{\cdot}5}{2} = 15{\cdot}7$, und wir haben 15·4 erhalten. Auf diese Weise erhalten wir für die 10%-Lösung $E = 9{\cdot}4$, und gefunden ist $= 9{\cdot}9$. Das gilt für die blauen Strahlen. Auch für die violetten Strahlen gilt diese Regel. Wie aus der Tabelle 36 zu ersehen, ist der E-Wert beim 50%-Gemisch gleich 86·06, und berechnet ergibt sich $\frac{67{\cdot}9 + 105{\cdot}7}{2} = 86{\cdot}80$.

In der Tabelle 37 sind die K- und E-Werte für verschiedene Lösungsmittel zusammengestellt. Dabei sind die K-Werte alle auf 0·02-norm. CHJ_3 und $T = 20^0$ bezogen (als Temperaturkoeffizient wurde für alle Werte 1·42 genommen und die Nachwirkung abgerechnet).

Irgendein Zusammenhang zwischen den E- und K-Werten ist aus der Tabelle 37 nicht zu finden. Über den Zusammenhang der K-Werte mit irgendwelchen andern Naturkonstanten zu ergründen, hat keinen Sinn, weil wir hier eine ganze Reihe von Stufenreaktionen vor uns haben; jede von ihnen wird auf besondere Weise vom Lösungsmittel

Tabelle 37.

Blaue Strahlen.

Lösungsmittel	E	$K_l \cdot 10^5$ (für 0·02-n. CHJ_3, $T = 20°$)
Alkohol	10·2	2·3
Äther	10·9	17·0
Benzol	21·5	34·6
Tetrachlorkohlenstoff	23·4	39·4
Schwefelkohlenstoff	45·9	24·1
Aceton	53·0	0·7
Methylalkohol	66·4	3·2
Essigsäureäthyläther	67·5	8·1

beeinflusst, und das, was wir messen, ist ein summarischer Vorgang, aus allen den einzelnen zusammengestellt, die wir nicht kennen.

Zum Schlusse dieses Kapitels sind noch einige Lichtabsorptionsmessungen für blaue und violette Strahlen für Jod in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. Die Jodkonzentration wurde J pro Liter gerechnet.

b. Lichtabsorptionsmessungen an Jod.

Tabelle 38.

Benzol. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E	
0·00492-norm.	2·5	75° 18′	13° 30′	97·15	97·30
	5·0	86 30	3 45	97·44	
0·00246-norm.	2·5	61 30	24 36	98·30	97·88
	5·0	74 18	13 30	95·19	
	10·0	86 15	3 00	100·16	
0·00123-norm.	2·5	51 06	31 00	102·25	99·88
	5·0	60 33	23 18	99·85	
	10·0	74 21	12 42	97·54	
				Mittel:	98·35

Tabelle 39.

Benzol. Violette Strahlen $\lambda = 405-8$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·00492-norm.	2·5	54° 18′	34° 45′	24·46
	5·0	61 09	29 18	20·72
	10·0	75 12	16 42	22·36
0·00246-norm.	2·5	49 36	40 06	23·53
	5·0	52 45	37 42	18·77
	10·0	62 24	29 30	21·50
0·00123-norm.	5·0	47 00	37 15	24·27
	10·0	51 18	34 24	21·20
			Mittel:	22·10

Tabelle 40.

Tetrachlorkohlenstoff. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E
0·0059-norm.	2·5	60°00′	28°33′	34·1
	5·0	70 51	17 45	32·3
0·00295-norm.	2·5	51 42	35 24	34·0
	10·0	71 33	17 21	33·3
0·00148-norm.	2·5	47 09	39 00	33·5
	10·0	59 15	28 12	33·6
			Mittel:	33·5

Tabelle 41.

Tetrachlorkohlenstoff. Violette Strahlen $\lambda = 405—8$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E	
0·0632-norm.	2·5	57°51′	33°18′	2·43	3·15
	5·0	76 39	14 06	3·87	
0·0316-norm.	2·5	52 24	37 54	2·81	2·91
	5·0	60 36	30 36	3·02	
0·0158-norm.	2·5	47 30	42 54	1·77	1·18
	5·0	50 24	41 15	1·76	
	10·0	48 15	41 51	0·62	

Tabelle 42.

Alkohol abs. 99·7 %. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E	
0·00174-norm.	2·5	86°25′	2°15′	600·0	
0·00058-norm.	2·5	71 55	16 30	699·6	694·6
	5·0	83 45	5 10	691·1	
0·00029-norm.	2·5	64 00	31 21	727·0	724·1
	5·0	75 26	19 36	712·9	
	10·0	85 51	5 55	732·4	

Tabelle 43.

Alkohol id. Violette Strahlen $\lambda = 405—8$.

Konz. d. Jods	Schichtdicke in cm	α_1	α_2	E	
0·00174-norm.	2·5	77°25′	7°19′	354·6	
0·00058-norm.	2·5	66 12	23 21	496·8	485·9
	5·0	78 22	11 30	475·1	
0·00029-norm.	2·5	62 68	32 21	651·9	646·0
	5·0	73 57	22 18	640·1	

Das Verhalten der E-Werte ist in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschieden. Bei Benzol ergeben sie für beide Strahlenarten die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Bei Alkohol dagegen nicht. Es zeigt sich eine Vergrösserung der E-Werte mit der Konzentrations-

verminderung. Waentig[1]) hat ähnliches auch bei den Jodlösungen im Pyridin, Benzol, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und andern Lösungsmitteln beobachtet, aber für die längern Wellen von 589 bis 459, und erklärt diese Erscheinung dadurch, dass das Jod mit dem Lösungsmittel Additionsprodukte bildet, die ihr eigenes Absorptionsspektrum haben; und je nachdem sie beim Verdünnen zerfallen oder dissoziieren, kann die Konstante mit der Verdünnung sich vergrössern oder verkleinern. Es kann auch beides zutreffen, und die Erscheinung noch komplizierter sein.

Die E-Werte in Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 40) ergeben wieder eine Konstanz, d. h. eine Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die blauen Strahlen, dagegen keine für die violetten. Hier zeigt sich auch der umgekehrte Gang der E-Werte, nämlich ein Abfallen derselben mit der Konzentrationsverminderung. Der E-Wert ist auch auffallend klein gegenüber dem E-Werte für die blauen Strahlen. Diese Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffs kann für Herstellung eines Lichtfilters für die violetten Strahlen dienen, bei dem also die blauen quantitativ aufgehalten werden. Bei einer Schichtdicke von 2 cm und der Jodkonzentration etwa 0·02-norm. werden etwa 89·8 % der violetten und etwa 4·6 % der blauen Strahlen durchgelassen.

Die ultravioletten Strahlen müssen natürlich durch eine passende Substanz aufgehalten werden.

Alle diese Tabellen ergeben sehr grosse Werte von E für Jod im Verhältnis zu den Werten für CHJ_3 für dieselben Strahlen. Es müsste eigentlich eine starke Störung des linearen Reaktionsverlaufes zu erwarten sein. Dies trifft aber in der Tat nicht zu. Es hat den Anschein, als ob das sich bildende Jod, ähnlich wie bei der Jodwasserstoffzersetzung, keinen merklichen Einfluss ausübt. Ob das als eine neue Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermutung dienen soll, dass die Mechanismen der beiden Reaktionen aufs engste miteinander verbunden sind, oder ob hier etwas anderes zugrunde liegt, darüber können nur die weitern Versuche eine Aufklärung schaffen.

Nach dieser Abschweifung von dem direkten Wege können wir nun zu der Untersuchung der Kinetik der Jodoformzersetzung in Alkohol schreiten. Derselbe wurde von dem Laboratorium des Finanzministeriums zu St. Petersburg bezogen. Er ist 99·7 % stark und vollständig frei von verschiedenen Verunreinigungen, so dass man es immer mit derselben Qualität zu tun hatte. Die Hauptfragen, die gelöst werden mussten, sind die folgenden: Einfluss der Konzentration auf die Ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 513 (1909).

schwindigkeit, Bestimmung des Temperaturkoeffizienten und der wirksamen Strahlen. Falls die oben gefundenen Tatsachen für die Lichtreaktion in Benzol tatsächlich den Eigenschaften der reinen Lichtreaktion entsprechen, so müssen wir sie bei Alkohol wiederfinden.

5. Änderung der Geschwindigkeit mit der Konzentration.

Lösungsmittel Alkohol.

Lampe 7. $i = 2{\cdot}5$. $d = 14$. $T = 22^{\circ}$. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Tabelle 44.

$CHJ_3 = 0{\cdot}08$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
30	135·9	4·53
60	271·8	4·53
120	558·7	4·65
180	830·5	4·61
240	1072·1	4·47
	Mittel:	4·56

Tabelle 45.

$CHJ_3 = 0{\cdot}06$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
30	128·3	4·28
60	256·7	4·28
120	513·4	4·28
180	755·0	4·19
240	1011·7	4·21
	Mittel:	4·25

Tabelle 46.

$CHJ_3 = 0{\cdot}04$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
30	120·8	4·02
60	241·6	4·03
80	325·6	4·07
102	407·7	4·00
140	566·8	4·05
160	641·7	4·01
200	770·1	3·85
	Mittel:	4·00

Tabelle 47.

$CHJ_3 = 0{\cdot}02$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
30	90·6	3·02
60	189·3	3·15
90	286·9	3·19
120	377·5	3·15
150	468·1	3·12
180	558·7	3·10
210	655·7	3·12
	Mittel:	3·12

Tabelle 48.

$CHJ_3 = 0{\cdot}01$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
60	105·7	1·76
120	211·4	1·76
180	312·0	1·73
240	415·2	1·73
300	528·5	1·76
	Mittel:	1·75

Tabelle 49.

$CHJ_3 = 0{\cdot}005$ norm.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
90	75·5	0·84
180	151·0	0·84
270	226·5	0·84
360	302·0	0·84
450	377·5	0·84
	Mittel:	0·84

Tabelle 50.

CHJ_3 konz.	$K.10^5$ gef.
0·08	4·56
0·06	4·25
0·04	4·00
0·02	3·12
0·01	1·75
0·005	0·84

In der Tabelle 50 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Wie zu ersehen (Figur, S. 402), ist die Biegung der Kurve viel schärfer (von 0·04 cm), und sie strebt auch viel schneller einem Grenzwerte zu, wie auch vorauszusehen war. Bei noch höhern Konzentrationen konnten keine Versuche wegen der geringen Löslichkeit des Jodoforms in Alkohol angestellt werden. Bei allen Konzentrationen war keine Nachwirkung zu konstatieren. Der Gang der Kurve ist dem der für die reine Lichtreaktion im Benzol berechneten weitgehend ähnlich[1]).

6. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Lösungsmittel Alkohol (99·7 %).

Lampe 7. $i = 2·0$ Amp. $d = 12$ cm. $CHJ_3 = 0·04\ n$. Alle Strahlen.

Tabelle 51.

$T = 40·1°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
10	167·0	16·7
20	334·0	16·7
30	517·7	17·3
40	693·1	17·3
50	835·0	16·7
60	1002·0	16·7
70	1127·3	16·1
	Mittel:	16·8

Tabelle 52.

$T = 30°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
15	175·4	11·7
30	347·4	11·6
45	532·7	11·8
60	709·1	11·8
75	876·8	11·7
90	1018·7	11·3
	Mittel:	11·7

Tabelle 53.

$T = 20·5°$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	167·0	8·4
40	334·0	8·4
60	517·7	8·6
80	701·4	8·7
100	868·4	8·8
125	1035·4	8·3
	Mittel:	8·5

Tabelle 54.

$T°$	$K.10^5$	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
40·1	16·8	
		1·43
30·0	11·7	
		1·40
20·5	8·5	
	Mittel:	1·415

[1]) Vor. Mitt. Fig. 3 loc. cit.

Die Tabelle 54 gibt uns den Wert 1·42 für den Temperaturkoeffizienten in Alkohol als Lösungsmittel. Das ist derselbe Wert wie für Benzol. Es ist also der Temperaturkoeffizient als eine charakteristische Konstante anzusehen, die eng mit dem Mechanismus verbunden ist, und von verschiedenen andern Faktoren, wie Lösungsmittel, Zusätzen usw., sehr wenig beeinflusst wird. In der ersten Mitteilung wurde schon über das merkwürdige Zusammenfallen dieser Grösse mit der bei Jodwasserstoffreaktion[1]) berichtet. Ob der innere Reaktionsmechanismus der beiden Vorgänge identisch ist, ist noch fraglich. Aber wie die Lichtempfindlichkeit, so auch der grosse Temperaturkoeffizient aller dieser Vorgänge muss wohl der besondern Elektronenkonfiguration des Jodatoms zugeschrieben werden.

7. Wirkung verschiedener Strahlen.

Lampe 8. $i = 20$. $d = 12$ cm. $T = 22^{\circ}$. $CHJ_3 = 0{\cdot}04$-norm.
Lösungsmittel Alkohol (99·7 %).

Tabelle 55.
Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	100·2	**5·0**
40	267·2	**6·7**
62	450·9	7·3
80	576·2	7·2
100	726·5	7·3
120	860·1	7·2
140	985·3	7·0
	Mittel:	7·1

Tabelle 56.
Blaue 436, violette 405—8, ultraviolette.

t'	$(J).10^5$	$K.10^5$
0	0	—
20	133·6	**6·7**
40	367·4	9·2
60	567·8	9·5
80	768·2	9·6
100	926·9	9·3
120	1102·2	9·2
140	1219·1	**8·7**
	Mittel:	9·2

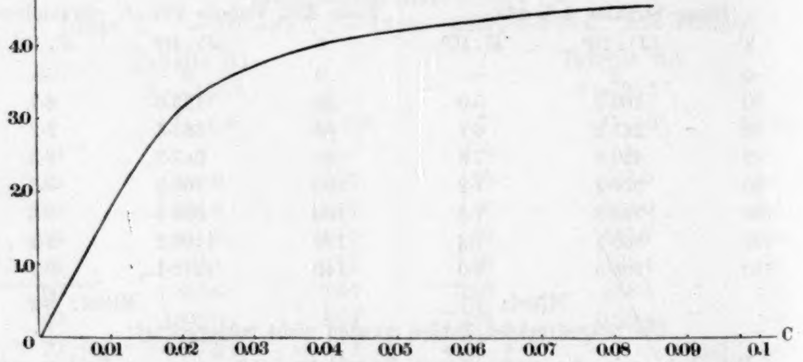
Die fettgedruckten Zahlen wurden nicht mitberechnet.

Drücken wir die gefundenen Resultate in % aus, so finden wir, dass die Wirksamkeit der blauen Strahlen 78 % und der violetten u. a. 22 % der Gesamtwirkung ausmacht. Für Benzol haben wir 77 und 23 gefunden. Dieser Unterschied liegt im Messbereich der möglichen Fehler, und es hat den Anschein, dass dies Verhältnis der Strahlenwirksamkeit auch eine charakteristische Grösse ist, die wenig den äussern Einflüssen zugänglich ist. Denn jedenfalls ist es merkwürdig, dass trotz der grossen Verschiedenheit der absoluten K-Werte das Verhältnis derselben konstant bleibt. Bei HJ ist das Verhältnis wohl anders, noch mehr zugunsten der blauen Strahlen verschoben. Diese Grösse ist scheinbar nicht so charakteristisch wie der Temperaturkoeffizient.

[1]) Kinetik d. phot. Reakt. (russ.) 47, Moskau 1908; Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907); 64, 215 (1908).

8. Übersicht.

Ein Zusammenhang der Lichtabsorption mit der Geschwindigkeit in verschiedenen Medien konnte nicht konstatiert werden, umgekehrt hat sich ergeben, dass das Lösungsmittel einen überraschend grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt. In einigen Fällen wurde keine Nachwirkung gefunden, in andern ist sie wieder gefunden worden, in einem hat sich sogar ein Gleichgewicht ergeben. Ähnliche Wirkung üben auch die Mischungen aus. Es ist somit eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Lösungsmittel bei einer photochemischen Reaktion gefunden worden. Ist das allgemein der Fall? Bei den organischen Reaktionen, die einen sehr komplizierten Reaktionsmechanismus besitzen, wird das wohl häufig vorkommen. Bei den anorganischen einfachen Reaktionen ist das jedenfalls noch eine Frage, die experimentell nachgeprüft werden muss. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante keine Grösse, die eine Reaktion charakterisieren und zum Vergleich mit andern dienen



kann. Zwei Grössen gibt es doch, die, wenn nicht ganz, so doch in hohem Masse von den äussern Einflüssen unabhängig zu sein scheinen, und das sind: der Temperaturkoeffizient und das Verhältnis der Wirksamkeit verschiedener Strahlen zu der Gesamtwirkung. In dem untersuchten Falle sind diese Grössen in bezug auf diese Reaktion in so verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Benzol, einander gleich gefunden worden. Daraus ist der praktische Schluss zu ziehen, dass diese charakteristischen Grössen bei jeder photochemischen Reaktion in erster Linie zu bestimmen sind. Es ist noch etwas, was die Aufmerksamkeit auf sich lenkt, dass die intensivste Wirkung am Anfang der Absorptionsbande sich befindet. In diesem Falle, wie es aus dem Absorptionsspektrum des Jodoforms zu ersehen, fängt die Absorption

in Blau an, und da ist die Wirkung am stärksten, obgleich der Extinktionskoeffizient (Tabellen 19 bis 29) bei den blauen Strahlen kleiner als bei den violetten Strahlen gefunden worden ist. Vermutlich ist die Absorption bei der ultravioletten Linie 366 noch grösser, aber die Wirkung auch geringer. Es hat den Anschein, dass die Wirksamkeit sehr steil am Anfang der Absorptionsbande sich erhebt, schnell ein Maximum erreicht und auch schnell, möglicherweise nicht so wie beim Ansteigen, abfällt. Vermutlich ist auch für dieses ganze Gebiet verschiedener Wellenlängen der chemischen Wirksamkeit der Temperaturkoeffizient wohl praktisch als konstante und charakteristische photochemische Grösse anzunehmen[1]). Einen starken Abfall der Wirksamkeit schon am Anfange der Absorptionsbande haben auch Luther und Shanon Forbes[2]) bei der Oxydation von Chininsulfat durch Chromsäure beobachtet, indem sie fanden, dass die violetten Strahlen, die ja am Anfange der Absorptionsbande des Chininsulfats in diesem Falle der photochemischen wirksamen Reaktionskomponente (nicht der Chromsäure, wie es früher Goldberg[3]) fälschlich angegeben hat) am wirksamsten sind, und die nächsten ultravioletten 366 schon schwächer wirken. Noch auffallender ist dieser Unterschied bei der von mir untersuchten Jodwasserstoffoxydation[4]), wo fast die ganze Wirksamkeit auf die blauen Strahlen fällt, und dabei die Absorption unmessbar klein ist.

Das sind die Hauptergebnisse dieser Abhandlung. Es wurde ausserdem noch die Lichtabsorption des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, dass das Beersche Gesetz nicht in allen Fällen seine Gültigkeit erweist, und die Abweichungen von ihm je nach dem Lösungsmittel und der Strahlenart verschieden ausfallen. Es kann noch betont werden, dass die Absorption des Jods viel grösser ist als die des Jodoform, und dabei scheint doch die Jodbildung keinen merklichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Diese merkwürdige Erscheinung wurde auch bei der Jodwasserstoffoxydation von mir beobachtet. Man sieht, wie jedem neuen Befunde eine Reihe neuer Fragen folgt, und die photochemischen Reaktionen in den meisten Fällen so kompliziert sind, dass, alle Fragen zu beantworten, bei den jetzigen Kenntnissen und experimentellen Hilfsquellen nicht immer möglich ist. Es wird noch viel Arbeit kosten, ehe man den festen Boden erreicht.

---

[1]) **Als Bestätigung dieser Vermutung kann der Befund Svezows [Journ. russ. P.-Ch. G. 6, 1 (1910)], dass der Temperaturkoeffizient des Farbstoffausbleichens im ganzen Absorptionsstreifen sich mit der Wellenlänge praktisch nicht verändert, angesehen werden.**

[2]) Journ. Amer. Soc. [7] **31,** 770 (1909).

[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **4,** 61 (1906).

[4]) Loc. cit.

9. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurde der Mechanismus der Jodoformzersetzung $CHJ_3 + O$ im Lichte weiter verfolgt.

2. Es hat sich ergeben, dass die verschiedenen Lösungsmittel sehr stark die Geschwindigkeit und auch den Charakter der Reaktion beeinflussen.

3. Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Aceton ergeben keine Nachwirkung.

4. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, essigsaurer Äthyläther ergeben eine Nachwirkung.

5. Methylalkohol gibt keine Nachwirkung, aber es stellt sich in demselben ein Gleichgewicht ein.

6. Es wurden die Extinktionskoeffizienten des Jodoforms für blaue Strahlen (auch in manchen Fällen für violette) für diese Lösungsmittel bestimmt und das Beersche Gesetz als gültig gefunden.

7. Es wurde kein Parallelismus der beiden Faktoren — Extinktionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstante — gefunden.

8. Es wurde auch der Einfluss der Gemische von Alkohol + Wasser und Alkohol + Benzol auf die Geschwindigkeit und den Extinktionskoeffizienten untersucht.

9. Es wurden Lichtabsorptionsmessungen an Jod in Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff wie für blaue, so auch für violette Strahlen gemacht und dabei gefunden, dass das Beersche Gesetz nicht in allen Fällen stimmt, und dass verschiedene Strahlen sich verschieden verhalten.

10. Es hat sich ergeben, dass Jod in Tetrachlorkohlenstoff bei gewissen Konzentrationen als ein geeignetes Lichtfilter zur Ausschaltung der blauen Strahlen dienen kann.

11. Bei Konzentrationsvergrösserung strebt die Geschwindigkeit im Alkohol einem Grenzwerte zu.

12. Der Temperaturkoeffizient wurde, ähnlich wie bei Benzol, gleich 1·42 gefunden. (Bei Jodwasserstoff ist er gleich 1·4 gefunden worden.)

13. Die Wirksamkeit der blauen Strahlen in Alkohol ist gleich 78% der gesamten Wirkung (bei Benzol wurden 77% gefunden).

Das König-Martenssche Spektralphotometer wurde mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Privatdozenten der Universität und Direktor des Laboratoriums des Finanzministeriums A. Doroschewsky zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

Moskau, Chemisches Laboratorium der Universität 1909/1910.

Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen von Glycerin und Isobuttersäure.

Von

K. Drucker und **E. Moles.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 10.)

Die bisher bekannt gewordenen Messungen von Gaslöslichkeiten eignen sich wenig für solche Fälle, in denen die Löslichkeiten sehr klein sind, und es sind darum Bestimmungen an sehr schlecht lösenden Flüssigkeiten, wie z. B. Glycerin, bisher nicht ausgeführt worden. Um auch solche der Untersuchung zugänglich zu machen, haben wir eine neue Methode ausgearbeitet, die, obwohl nur etwa der zehnte Teil der bisher üblich gewesenen Flüssigkeitsmengen verwendet wird, doch noch Löslichkeiten zu messen erlaubt, die etwa zehnmal so klein sind als die von Stickstoff in Wasser von 25°, und mit der man zugleich die Prüfung des Henryschen Gesetzes durchführen kann. Wir haben danach Löslichkeiten in Glycerin-Wasserlösungen bis zu 95 % Gehalt messen können.

Der Apparat und die Versuchsanordnung.

Der Apparat wurde erdacht für die Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Substanzen, die nur in ganz kleiner Menge zur Verfügung stehen, und hat im Verlauf der Arbeit verschiedene Änderungen erfahren müssen. Er besteht hauptsächlich aus dem Absorptionsgefäss *A* (siehe Fig. 1), das im Grund nicht verschieden von dem Winklerschen Absorptiometer[1]) ist, hat zylindrische Form und fasste in unsern Versuchen etwa 28 ccm. An einer Seite des Halses trägt das Gefäss ein U-förmiges Kapillarrohr, dessen linker Schenkel in dem obern Teil eine Erweiterung von etwa 7 mm Breite und 4 cm Länge hat. Der vertikale Teil der Kapillaren ist mit einer Millimeterteilung in der Länge von 20 cm versehen und bildet das Gasmessrohr. Der rechte Schenkel der Kapillaren hat seinerseits eine Erweiterung in dem untern Ende, deren Zweck ist, die nötige Quecksilbermenge zum Ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 89 (1891).

sperren des Gases und zur Füllung des Messrohrs aufzunehmen. Der wesentliche Teil des Absorptionsgefässes war der speziell für den Fall konstruierte Stöpsel, ein sehr sorgfältig geschliffener Dreiwegstöpsel,

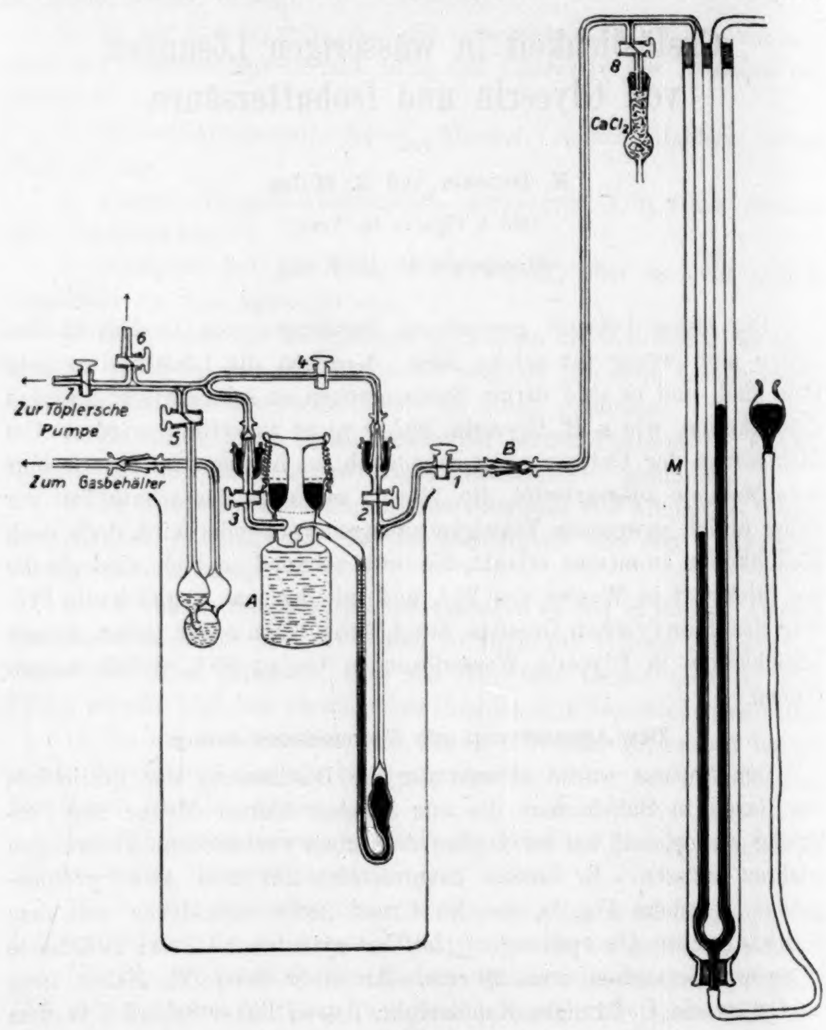
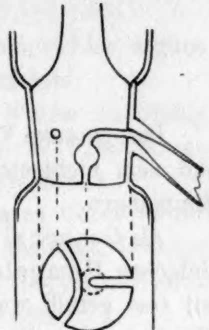


Fig. 1.

mit einer Bohrung in wagerechter Richtung, und einer zweiten, die den untern Teil des Stöpsels mit der Seite in Verbindung setzte (Querschnitt, siehe Fig. 2). Die zwei Bohrungen erlaubten, bei richtigem Umdrehen des Stöpsels die Verbindung des innern Teils des Absorptionsgefässes mit der Messröhre oder mit dem zweiten am Halse an-

geschmolzenen Rohr oder auch die Verbindung des letztern mit der Messröhre, ohne eine der andern Verbindungen zu passieren, oder auch die Isolierung sämtlicher genannten Teile voneinander auszuführen. Die drei an der Seite des Stöpsels befindlichen Löcher waren 120° voneinander getrennt, so dass die für die Dichtung günstige grösstmögliche Entfernung bestand. In der vertikalen Bohrung befand sich eine kugelförmige Erweiterung, deren Zweck war, ein Herausspritzen der Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefässe nach der Messröhre, wenn beide während des Versuches in Verbindung standen, zu verhindern.


Fig. 2.

Der rechte Schenkel der U-Röhre war am obern Ende verzweigt und stand einerseits in Verbindung mit einem Manometer. Dieses bestand aus einer 1 m langen U-Röhre, die in einem gläsernen Mantel mit Wasser sich befand, und deren unterer Teil mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit einer Niveaukugel in Verbindung stand. Ein ziemlich kompliziert gestaltetes Verbindungsrohr setzte die beiden Röhren des Absorptionsgefässes mit dem Gasbehälter, mit einer Töplerschen Quecksilberluftpumpe oder mit der Atmosphäre in Verbindung. Ein System von Glashähnen erlaubte das Kommunizieren oder Isolieren der verschiedenen Teile des Apparates. Sämtliche Verbindungsröhren waren Kapillaren. Die Verbindung der verschiedenen Teile des Apparates wurde durch sorgfältig gearbeitete Schliffe vermittelt, von denen einige mit Quecksilberdichtung versehen waren. Sämtliche Schliffe und Glashähne wurden vor jedem Versuch gereinigt und frisch geschmiert, da dies sich im Laufe der Arbeit als nötig erwies, um gute Dichtung zu bekommen. Als Schmiermittel diente das Gemenge Kautschuk—Vaseline—Paraffin (Ostwald-Luther, 3. Aufl. S. 190) mit ganz befriedigendem Ergebnisse.

Als Thermostat diente ein geräumiges, 40 cm hohes und 18 cm breites Becherglas, in welches der Apparat mittels eines besondern Halters hineingebracht wurde. Ausser dem Apparat befanden sich im Thermostaten ein Ostwaldscher Toluolthermoregulator, ein Thermometer in $^1/_{10}$ Grad geteilt und ein Rührer.

Das Absorptionsgefäss wurde mehrere Male mit Wasser, das Messrohr im Ganzen und in seinen verschiedenen Teilen mit Quecksilber kalibriert. Das innere Volumen der geteilten Kapillaren, nachdem festgestellt war, dass der Durchmesser ganz regelmässig in der ganzen Länge war, betrug für eine Strecke von 1 cm nach einer der mehrfach durchgeführten Versuchsreihen:

0·03373 ccm
0·03383 ccm
0·03376 ccm
0·03366 ccm

im Mittel 0·03374 ccm

Das gesamte Volumen der Messröhre, bestehend aus dem geteilten und dem nichtgeteilten Teil, war 1·3469 ccm als Mittel mehrerer Bestimmungen.

Als Gasbehälter diente eine geräumige Kugelröhre in Gestalt einer einfachen Hempelschen Pipette für Gasanalyse. Nachdem der Behälter mit Gas gefüllt war, wurde an das Austrittsrohr die Mündung einer Winklerschen Waschflasche angeschmolzen, die anderseits eine Glasfeder trug, an deren Ende ein Schliff angesetzt war, und mit dem Verbindungsrohr an das Absorptionsgefäss angeschlossen werden konnte. Als Sperrflüssigkeit diente frisch ausgekochtes destilliertes Wasser, das man abkühlen liess, indem ein Strom des betreffenden Gases durchgeleitet wurde, so dass die Sperrflüssigkeit eine gesättigte Lösung des Gases darstellte, und etwaige durch andere gelöste Gase verursachte Verunreinigungen beseitigt wurden. Der Gasbehälter und die Waschflasche waren voneinander und von der Atmosphäre mittels Glashähne isoliert.

Die Versuche wurden mit Wasserstoff und mit Stickstoff ausgeführt. Es wurden auch Versuche mit Sauerstoff unternommen, da dieser aber grosse Unregelmässigkeiten bei der Absorption in Glycerin—Wasser zeigte, die eine chemische Wirkung vermuten liessen, wurde er weggelassen.

Reiner Stickstoff wurde dargestellt durch langsames Durchleiten von käuflichem Bombenstickstoff durch konzentrierte Kalilauge, alkalische Pyrogallollösung und konzentrierte Schwefelsäure und über glühende blanke Kupferspiralen. Die ganze Apparatur wurde zweimal ausgepumpt und wieder mit Gas gefüllt und dann das Gas etwa eine Stunde lang in die Atmosphäre geleitet, bevor es im Behälter aufgefangen wurde. Man sorgte immer dafür, dass während der Leitung des Gases mindestens die zwei letzten Kupferspiralen ganz blank blieben.

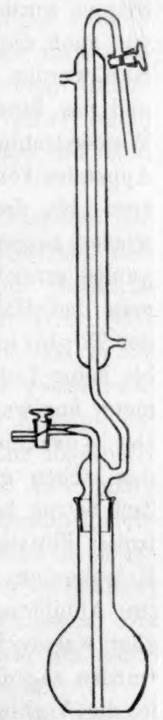
Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 20% Kalilauge dargestellt, über glühenden Platinasbest geleitet, um die möglicherweise vorhandenen Spuren von Sauerstoff zu beseitigen, und vor dem Auffangen in die Atmosphäre geleitet. Zwei Proben des Gases, eudiometrisch analysiert, ergaben:

100·27
99·62
im Mittel 99·91 % Wasserstoff.

Die etwas beträchtliche Differenz ist auf Ablesungsfehler zurückzuführen, wegen der Grösse des verwendeten Eudiometers.

Als Lösungsmittel dienten reines destilliertes Wasser (Leitfähigkeitswasser) und reines konzentriertes Glycerin von Kahlbaum bezogen ($d_{25}{}^0 = 1{\cdot}2611$, einem Gehalt von 98 % entsprechend).

Wie in der Bestimmung der Löslichkeit von Gasen üblich, wurde besondere Sorgfalt auf die Herstellung von möglichst gasfreiem Lösungsmittel verwendet. Die verwendeten, Wasser und Glycerin-Wassergemische, wurden in einem Kölbchen von etwa 120 ccm Inhalt ausgekocht, das nichts anderes war, als eine Spritzflasche mit eingeschliffenem Stöpsel (Fig. 3). An die eine Röhre, die am Stöpsel endete, wurde ein Kühler angeschmolzen. (Das Ganze kann als eine Kombination der von G. Just[1]) und von G. Hüfner[2]) angegebenen Vorrichtungen betrachtet werden.) Das Auskochen wurde folgendermassen ausgeführt: für jeden Versuch wurde eine neue Menge Flüssigkeit in das Kölbchen gefüllt, der Stöpsel ohne Schmiere an seine Stelle gebracht und die äussere Fuge mit Wachs-Kolophoniumkitt überzogen. Der untere Hahn wurde zugedreht, der obere offengehalten, der Kühler mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe verbunden und die Flüssigkeit im Luftbade rasch erwärmt. Nach kurzer Zeit trat eine schnelle Entwicklung des in der Flüssigkeit gelösten Gases auf. Nachdem der Kolben ziemlich luftleer geworden war, wurde einige Zeit die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen, ohne diese abzustellen. Die Flüssigkeit fing bald an zu sieden. Durch rasches Umdrehen des obern Hahnes erzielte man leicht eine mächtige, fast stürmische Dampfentwicklung, die bis in den obern Teil des Kühlers emporstieg und die noch vorhandene Luft verdrängte. Der Dampf kondensierte sich nun in dem Kühler und bildete darin eine Flüssigkeitssäule, die als Ventil wirkte. Das Auf- und Zudrehen des obern Hahnes wurde mehrmals wiederholt. Bald hörte man ein stärkeres Klappern der Flüssigkeit im Kühler, das immer deutlicher wurde, bis


Fig. 3.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 342 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 611 (1907).

sich ein metallischer Klang "with an intensity somewhat alarming"[1]) hören liess. Das Auskochen wurde etwa eine Stunde fortgesetzt, dann der obere Hahn zugedreht und die Flüssigkeit abkühlen gelassen. Durch vorsichtiges Umkippen wurde eine Menge Flüssigkeit in das Rohr auf den obern Hahn gebracht. Im untern Rohre hatte sich auch Flüssigkeit gesammelt, womit die Dichtung vollständig war.

Gang der Versuche.

Sämtliche Teile des Apparates wurden, wie selbstverständlich, vor jedem Versuch gereinigt und getrocknet, der Apparat in den Thermostaten eingebracht und mit den Verbindungsröhren verbunden. Der Stöpsel wurde mit gespannter Stahlfeder festgeklemmt und sowohl diese wie auch die beiden obern Schliffe mit Quecksilberdichtung versehen. Nun wurden die Hähne 7 und 8 zugedreht, sämtliche andere geöffnet, und das Innere des Gefässes wurde durch Hahn 3 und 6 mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert. Der innere Druck des Apparates konnte leicht am Manometer M abgelesen werden. Es wurde zwei- bis dreimal trockene Luft durch Hahn 8 hineingelassen und wieder ausgepumpt. Nachdem der maximale Effekt mit der Wasserpumpe erreicht war, was an dem Manometer zu erkennen war, drehte man den Hahn 6 zu und verband mittels Hahn 7 den Apparat mit der Töplerschen Quecksilberpumpe. Das Evakuieren wurde fortgesetzt, bis keine Luft mehr austrat, und die Höhe des Quecksilbers im Manometer nur wenig (0·1 bis 0·3 mm) vom Barometerstand verschieden war. Der so evakuierte Apparat wurde, um die Dichtigkeit zu prüfen, 48 Stunden stehen gelassen. Die Änderung der Quecksilberhöhe nach dieser Zeit betrug höchstens 0·2 mm. Nun wurde das Kölbchen mit der luftfreien Flüssigkeit durch ein kurzes Stück dickwandigen, mit Wachs-Kolophonium überzogenen Gummischlauch mit Hahn 6 verbunden (in Abbildung 1 klarheitshalber vertikal gezeichnet, in Wirklichkeit aber wagerecht und nach vorn gerichtet). Die Hähne 3, 4, 5 und 7 wurden zugedreht, Hahn 6 aufgemacht, und die Flüssigkeit stieg rasch in die Verbindungsröhre, sobald eine kleine Menge Luft durch den obern Hahn hineingelassen wurde. Darauf wurde Hahn 5 aufgemacht und liess die Flüssigkeit in die Liebigsche Kugelröhre hineinfliessen, damit das Gas mit Dampf vor der Messung gesättigt werden konnte. Dann schloss man Hahn 5 wieder und liess die Flüssigkeit durch Hahn 3 bis zu einer bestimmten Höhe, die etwa 26 ccm entsprach, in das Absorptionsgefäss fliessen. Sobald dies erreicht war, drehte man

[1]) Fox, Farad. Trans. 5, 70 (1909).

wieder alle Hähne zu, das Flüssigkeitskölbchen wurde weggenommen, der Stöpsel umgedreht, bis die horizontale Bohrung beide am Halse vorhandenen Röhren kommunizieren liess, und der Hahn 6 wieder mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Dabei sei bemerkt, dass die zweite Bohrung mit der kugelförmigen Erweiterung mit Flüssigkeit gefüllt blieb; so war der Stöpsel in eine kompakte Masse verwandelt, an welcher etwaiger Lufteintritt leicht bemerkt werden konnte.

Die in den Röhren noch vorhandene kleine Menge Flüssigkeit wurde hinausgetrieben, indem mit der Wasserpumpe trockene Luft durch Hahn 8 hineingesaugt wurde. Nachher wurde der Schliff *B* losgemacht und mittels eines Trichterchens die nötige Quecksilbermenge in die U-Röhre des Apparates eingeführt, wobei vorsichtiges Saugen mit der Wasserpumpe half. Sobald dies erreicht war, setzte man wieder sämtliche Teile in Verbindung, wie im Anfang (mit dem Unterschied, dass jetzt das Gefäss mit der Absorptionsflüssigkeit isoliert blieb) und das Ganze wurde nochmals, zuerst mit der Wasserpumpe und dann mit der Töplerschen Pumpe, evakuiert.

Die Einführung des Gases geschah folgendermassen. Nachdem der Apparat evakuiert war, wurden die Hähne 1 und 7 zugedreht und durch Hahn 5 sehr langsam das mit Dampf im Kugelrohr gesättigte Gas in beide Schenkel der U-Röhre hineinströmen gelassen. Diese Gasmenge wurde dreimal erneuert, indem das schon eingeführte Gas in die Quecksilberpumpe abgesaugt war (wobei Hahn 5 natürlich geschlossen wurde). Nach der dritten Füllung wurde der Stöpsel im Absorptionsgefäss um $^1/_4$ Drehung umgedreht, damit das Gas im Messrohr abgesperrt blieb, während der linke Schenkel in Verbindung mit der Atmosphäre kam, und dann wartete man einige Zeit, damit das Temperaturgleichgewicht vollständig wurde. Danach wurde die Quecksilberhöhe im Messrohr und der Barometerstand abgelesen und das Gas durch vorsichtiges Umdrehen des Stöpsels in das Absorptionsgefäss hineingelassen. Die Einführung von Gas wurde so oft wiederholt wie nötig war (im allgemeinen dreimal), unter der beschriebenen Vorsichtsmassregel.

Hierauf wurde die Verbindungsröhre abgetrennt, und der Apparat blieb nur in Verbindung mit dem Manometer *M*. So konnte man ihm eine lebhafte Bewegung in wagerechter Richtung geben. Da die meisten verwendeten Flüssigkeiten sehr zähe waren, war eine allzu heftige Handschüttlung ausgeschlossen, denn damit wären Gasbläschen in die Flüssigkeitsmasse eingesperrt worden; diese steigen nur sehr langsam an die Oberfläche, und damit wäre die Messung sehr schwer und ungenau geworden. Deshalb wurde die Rührung folgendermassen ausge-

führt. Das Stativ, auf welchem der Apparat ruhte, wurde losgemacht. Durch passende Einrichtung des Elektromotors, die den Rührer im Thermostaten trieb, wurde das Stativ zum Wackeln und damit die Flüssigkeitsoberfläche im Absorptionsgefäss in fortwährende starke Bewegung gebracht. Ausserdem befand sich im Gefässe ein Eisenstäbchen mit Platinhülse, das durch einen Beckmannschen Unterbrecher (Ostwald-Luther, 3. Aufl. 276) betrieben wurde und die Durchmischung der Flüssigkeit erleichterte.

Die Absorptionsgeschwindigkeit und die Dauer des Versuches waren sehr verschieden, je nach der Zusammensetzung des verwendeten Lösungsmittels. Sie war rascher mit Wasserstoff als mit Stickstoff. In reinem Wasser konnte man nach etwa 30 Minuten keine weitere Absorption wahrnehmen. In einer Glycerin-Wasserlösung von 15% Gehalt verlief die Absorption von Stickstoff folgenderweise:

Zeit	Skalenteile (in mm)
Nach 15 Min.	20·0
„ 30 „	28·0
„ 50 „	31·0
„ 85 „	34·0
„ 120 „	35·0
„ 165 „	35·2

Eine Lösung von 75% zeigte dagegen folgende Geschwindigkeit:

Nach 235 Min.	9·2
„ 385 „	11·3
„ 565 „	13·2

In den konzentriertesten Lösungen wurde die Absorption über Nacht fortgesetzt. In Gemischen von mehr als 80% Glycerin erstreckte sich die Versuchsdauer auf 50 Stunden, in einer 95%igen Lösung sogar auf 75 Stunden. Die Versuche wurden unter verschiedenen Drucken ausgeführt, die nötigen Unter- und Überdrucke mittels des Manometers M bewirkt. Die Ablesung der Quecksilberhöhe im Manometer und in der Messröhre wurden mittels Spiegelskalen von Millimeterteilung ausgeführt, und um die Parallaxe zu vermeiden und möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, wurde die Kuppe des Meniskus mittels einer kleinen 10 Volt-Lampe von oben her stark beleuchtet, der obere Teil der Kuppe mit dem Bilde in dem Spiegel zur Deckung gebracht und gleichzeitig gesorgt, dass die entsprechende Teilstelle der Skala sich am schärfsten zeigte. Die Ablesung wurde immer wiederholt und in gleicher Weise ausgeführt.

Ausrechnung der Versuche und Ergebnisse. Diskussion.

Die Versuchsergebnisse sind in der Ostwaldschen „Löslichkeit“ $\lambda = \frac{V}{v}$ ausgedrückt[1]). Die von uns angewandte Formel war:

$$\lambda = \frac{V_1 \frac{P_{k_1} - h}{P_{k_2} - h} - V_2}{V_{Fl}}, \tag{1}$$

wo V_1 das eingeführte Gasvolumen bedeutet, P_{k_1} den korrigierten Druck, unter welchem gemessen wurde, P_{k_2} den korrigierten Druck am Ende des Versuches, h den Dampfdruck des Lösungsmittels, V_2 das übrigbleibende Gasvolumen und V_{Fl} das Volumen des Lösungsmittels. Eine Temperaturkorrektion war nicht nötig, da das Gasmessrohr sich im Thermostaten befand, und deshalb alle Gasmessungen bei derselben Temperatur ausgeführt wurden. Die Temperatur im Thermostat war innerhalb $\pm 0.02^0$ konstant.

Die Messung des übrigbleibenden Gasvolumens geschah, nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, auf zwei verschiedenen Wegen. Einerseits wurde die Quecksilberhöhe im Messrohr und im Manometer und der Barometerstand abgelesen. So erfuhr man das im Messrohr noch vorhandene Gasvolumen und dessen Druck. Das in dem Absorptionsgefäss vorhandene Gasvolumen war gleich der Differenz zwischen dem Volumen des Gefässes und dem der Flüssigkeit. Nach der zweiten Methode wurde auf einmal das gesamte Volumen des Gasrestes gemessen, und zwar unter Anwendung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes:

$$PV = P'V',$$

in der bekannten Weise, wie sie in der Volumbestimmung mittels der Volumometer oder Stereometer (von Regnault, Say, Kopp oder Paalzow z. B.) verwendet wird. Im Apparat haben wir ein unbekanntes Gasvolumen $V + v$ unter einem bekannten Druck P. Mittels des Mano-

[1]) In einer ältern Arbeit von Hüfner [Wied. Ann 1, 633 (1877)] findet man folgenden Passus: „Bezeichnet man als Absorptionskoeffizienten eines Gases für eine Flüssigkeit, nicht wie es Bunsen aus praktischen Rücksichten tut, dasjenige auf 0° und 0·76 m Quecksilberdruck reduzierte Gasvolumen, welches von der Volumeinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck 0·76 mm absorbiert wird, sondern versteht man darunter ganz allgemein, d. h. ohne Rücksichten auf irgendwelchen Druck, das Verhältnis des absorbierenden Flüssigkeitsvolumens zum absorbierten Gasvolumen, so wird man erwarten dürfen, dass dieses Verhältnis — Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt — immer ein konstantes bleiben werde, wie auch der Druck sich ändern möge.“ Also der Ostwaldsche Begriff der Löslichkeit steht schon darin wörtlich ausgesprochen.

meters M können wir den Druck um p vergrössern, damit wird das Volumen $V+v$ um einen bekannten Betrag v vermindert, der an der Messröhre leicht abzulesen ist. So wird:

$$P(V+v) = (P+p)V$$

und somit:

$$V = v\frac{P}{p}\cdot \qquad (2)$$

Die Bestimmung von V durch Kompressionen wurde mehrmals in jedem Versuch wiederholt, unter Anwendung von verschiedenen p- und v-Werten, damit die Genauigkeit grösser war[1]). Es wurde dabei festgestellt, dass diese kleinen Druckänderungen bis auf 150 mm während der kurzen Dauer jedes Kompressionsversuches bei den Glycerinlösungen keinen Einfluss auf die Löslichkeit in der gesättigten Flüssigkeit hatten. Die Werte für das übrigbleibende Gasvolumen und für die Löslichkeit λ, auf diesen zwei Wegen bestimmt, stimmten in normal verlaufenden Versuchen überein. Wir führen ein Beispiel an.

Lösungsmittel: Wasser mit 22 % Glycerin.

$$d\frac{25^0}{25^0} = 1{\cdot}0512.$$

Eine Kompressionsreihe ergab folgende Werte [die Buchstaben entsprechen denen der Formel (2), P und p sind in Millimetern Quecksilber von 0^0 und $V+v$ und v in Kubikzentimetern ausgedrückt]:

P	p	v	$V+v$
684·7	102·6	0·5060	3·8839
684·3	99·3	0·4892	3·8606
684·2	102·7	0·5060	3·8460
684·3	94·1	0·4655	3·8524
684·4	99·2	0·4858	3·8683
684·3	82·9	0·4200	3·8877
684·0	73·0	0·3721	3·8590

Der Mittelwert von $V+v$ bei 684·3 mm ist 3·8654 ccm
Gasvolumen im Messrohr 1·2138 „

Differenz I 2·6516 ccm = Gasvolumen im Gefäss.

Anderseits waren das:

Volumen des Gefässes 28·2400 ccm
Volumen der Flüssigkeit 25·5900 „

Differenz II 2·6500 ccm = Gasvolumen im Gefäss.

---

[1]) Diese Möglichkeit der wiederholten Bestimmung mittels unabhängiger Zahlen und also der Genauigkeitsvergrösserung durch die Bildung des Mittels mehrerer Zahlen war eine der Ursachen, welche zu dieser Versuchsanordnung führten.

Das eingeführte Gasvolumen bei 725·2 mm war 4·0177 ccm entsprechend $4{\cdot}0177\,\frac{725{\cdot}2}{684{\cdot}2} = 4{\cdot}2563$ ccm bei 684·2 mm Druck.

Die Werte für die Löslichkeit nach Formel (1) waren:

$$\text{nach I} \quad \lambda = \frac{0{\cdot}3909}{25{\cdot}588} = 0{\cdot}01528,$$

$$\text{nach II} \quad \lambda = \frac{0{\cdot}3921}{25{\cdot}590} = 0{\cdot}01532,$$

also bis auf 0·26 % übereinstimmend.

Die Werte von P und p sind für Temperatur und Dampfdruck des Lösungsmittels korrigiert. Für die Quecksilberhöhe im Messrohr war noch eine Korrektur einzuführen für den wegen der verschiedenen Durchmesser in beiden Schenkeln der U-Röhre auftretenden Kapillareffekt. Diese wurde voraus bestimmt.

Der Dampfdruck wurde für eine Reihe von Flüssigkeiten von verschiedener prozentischer Zusammensetzung bestimmt unter Anwendung einer statischen Methode. Den dazu verwendeten Apparat stellt Fig. 4 dar. Er wurde für jede Flüssigkeit neu angefertigt. Zunächst wurde er gereinigt und getrocknet, dann in das Kölbchen Quecksilber in genügender Menge gebracht, um das Manometer zu füllen, und das obere Ende des Halses ausgezogen und an eine kleine Quecksilbertropfpumpe[1]) angeschmolzen. Der Apparat wurde bis auf Kathodenvakuum ausgepumpt unter gleichzeitigem Erwärmen, bis das Quecksilber ins Sieden kam. Nun wurde das obere Ende zugeschmolzen und das Quecksilber in das Manometer eingeführt, wobei die Identität der Höhe in beiden Schenkeln kontrolliert wurde. Dann liess man vorsichtig trockene Luft hinein, schmolz den Apparat wieder an die Pumpe an und verband den Hahn mit einem Kölbchen mit gasfreier Flüssigkeit unter Benutzung eines kurzen Stückes dickwandigen, mit Wachs-Kolophonium

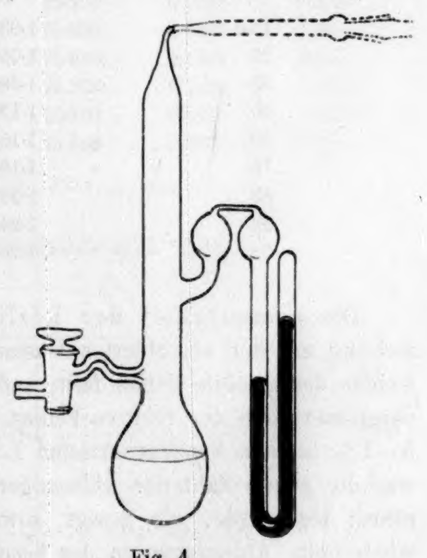


Fig. 4.

[1]) Dasselbe Instrument, dessen in einer andern Abhandlung Erwähnung getan wurde [Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 577 (1910)].

dichtgemachten Gummischlauches. Der Apparat wurde nochmals vollständig evakuiert, das Quecksilber im Manometer wieder ausgekocht (wobei die obern kugelförmigen Erweiterungen etwaiges Herausspritzen vermieden) und ohne Abstellen der Pumpe vorsichtig durch den Hahn und die Kapillare die nötige Flüssigkeitsmenge hineingebracht. Der Hahn wurde dann zugedreht, die äussere Öffnung mit Wachs-Kolophonium überzogen, das Innere noch weitere 15 Minuten evakuiert und dann der Hals wieder zugeschmolzen. Der Apparat, welcher in ein geeignetes Gestell in ganz vertikaler Richtung festgeklemmt war, wurde in den Thermostat eingebracht, und nach geraumer Zeit die Quecksilberhöhe im Manometer mittels einer Glasspiegelskala abgelesen.

Die für die verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen Dampfdrucke zeigt Tabelle 1. Die erste Spalte stellt die Gewichtsprozente Glycerin, die zweite die Dichte bei 25° und die dritte Dampfdrucke p in Millimetern Quecksilber dar.

Tabelle 1.

%	$d\frac{25°}{25°}$	p
15·5	1·0380	23·0
25	1·0620	22·0
35	1·0886	20·2
50	1·1290	17·4
60	1·1570	14·8
75	1·1979	10·5
83	1·2199	8·0
92	1·2432	4·0
98	1·2611	0·4

Die Genauigkeit der Löslichkeitsergebnisse steht in Beziehung mit der absorbierten Gasmenge. Diese ist eine Differenz, auf welche der absolute Fehler fällt; und je kleiner ihr Wert ist, desto mehr vergrössert sich der relative Fehler. Dieser war 1—3% in verdünntem, 5—7% in dem konzentriertesten Lösungsmittel. Die Hauptfehlerquelle war die grosse Zahl der Ablesungen am Manometer und an der Messröhre; sie wurde, wie gesagt, soweit wie möglich vermindert durch wiederholte Ablesungen in der beschriebenen Weise. Im Messrohr war eine Höhenänderung von 0·1 mm noch sicher wahrzunehmen. Diese entsprach einer Volumenänderung von 0·000 34 ccm.

In folgender Tabelle bedeuten: g den Gewichtsbruch des Glycerins, d Dichte bei 25°, P_k korrigierten Druck am Ende des Versuches in mm Quecksilber von 0°, V_F Volumen der Flüssigkeit in ccm, V_G Volumen

des absorbierten Gases in ccm bei 25° unter P_k und λ die Löslichkeit $= \frac{V_G}{V_F}$ bei 25°.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser bei 25°.

P_k	V_F	V_G	λ
690·4	25·705	0·5031	0·0196
644·8	25·317	0·4972	0·0196
558·3	26·055	0·5156	0·0198
727·0	26·055	0·5081	0·0195

Tabelle 3.

Löslichkeiten von Wasserstoff in Glycerin—Wasser bei 25°.

g	$d\frac{25°}{25°}$	P_k	V_F	V_G	λ
0·040	1·0101	716·3	26·030	9·4861	0·0186
0·105	1·0260	736·1	26·160	0·4699	0·0178
0·220	1·0542	684·3	26·590	0·3933	0·0154
0·498	1·1290	709·9	25·740	0·2553	0·0099
0·505	1·1300	730·1	25·780	0·2497	0·0097
0·526	1·1365	672·2	25·290	0·2286	0·0090
0·670	1·1752	741·1	25·690	0·1728	0·0067
0·800	1·2113	708·0	25·586	0·1306	0·0051
0·820	1·2159	665·5	25·930	0·1325	0·0051
0·880	1·2307	662·3	25·797	0·1129	0·0044
0·950	1·2502	741·8	25·628	0·0842	0·0034

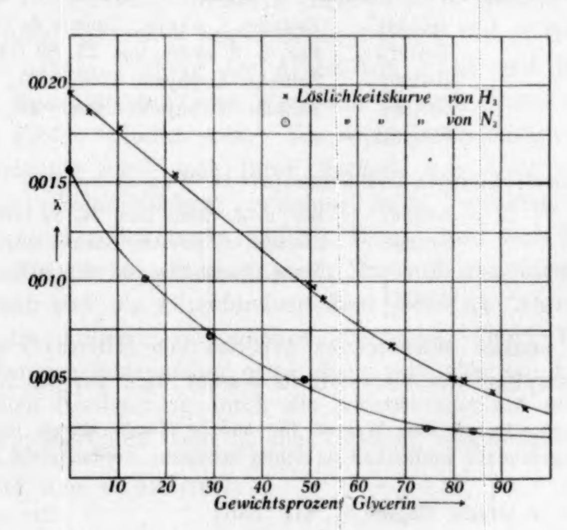


Fig. 5.

Tabelle 4.

Löslichkeit von Stickstoff in Wasser bei 25°.

P_k	V_F	V_G	λ
268·9	26·479	0·4149	0·0157
601·6	26·479	0·4095	0·0155
718·5	26·350	0·4115	0·0156
830·0	26·350	0·4147	0·0157

Tabelle 5.

Löslichkeiten von Stickstoff in Glycerin—Wasser bei 25°.

G	$d\frac{25^0}{25^0}$	P_k	V_F	V_G	λ
0·16	1·0392	598·4	26·160	0·2655	0·0103
—	—	915·5	—	0·2665	0·0103
0·297	1·0744	556·5	25·734	0·1725	0·0067
—	—	846·5	—	0·1754	0·0068
0·489	1·1263	617·7	26·200	0·1370	0·0052
—	—	859·8	—	0·1335	0·0051
0·745	1·1931	588·5	25·490	0·0658	0·0025
0·841	1·2213	637·3	26·270	0·0622	0·0024
—	—	757·0	—	0·0639	0·0024

Die von uns gefundenen Löslichkeiten für Wasserstoff und Stickstoff in reinem Wasser bei 25° stehen mit den zuverlässigen von andern Autoren gefundenen Werten in guter Übereinstimmung, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Löslichkeiten von Wasserstoff in Wasser bei 25°.

Timofejew	λ = 0·01941	Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 141 (1890).
Winkler	0·01913	Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 89 (1891).
Just	0·01992	Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342 (1901).
Geffcken	0·01926	Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).
Unser Wert	0·01962	

Löslichkeiten von Stickstoff in Wasser bei 25°.

Winkler	λ = 0·01562	Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 89 (1891).
Braun[1])	0·01563	Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 730 (1900).
Fox (bei 24·90°)	0·01608	Trans. Farad. Soc. **5**, 68 (1908),
Unser Wert	0·01561	

In zwei neulich erschienenen Arbeiten von Hüfner[2]) und Fox[3]) über die Absorption von Stickstoff in Wasser wird auf die Notwendig-

[1]) Im Gegensatz zu den Werten für andere Temperaturen darf die von Braun für 25° gefundene Löslichkeit als richtig betrachtet werden (siehe Geffcken, loc. cit. S. 266).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 611 (1907).

[3]) Loc. cit.

keit hingewiesen, an den von Bohr und Bock[1]) und von Winkler[2]) angegebenen Absorptionskoeffizienten für N_2 in Wasser zwischen 0 und 100°, die von den meisten Lehrbüchern angenommen sind, eine Korrektur anzubringen, da beide mit Luftstickstoff und vor der Entdeckung des Argons bestimmt wurden, dessen Löslichkeit deshalb nicht in Betracht gezogen ist. Sowohl Hüfner wie Fox geben für jene Korrektur eine einfache Formel an, unter Beachtung des Prozentgehaltes von atmosphärischem Stickstoff und dessen Partialdruck. Wir wollen etwas näher die von beiden Autoren angegebenen Werte erörtern. Hüfner benutzt zu seinem Versuche chemisch dargestellten Stickstoff aus der bekannten Reaktion zwischen Kalium- oder Natriumnitrit und Ammoniumsulfat. Als Mittelwert von vier Versuchen bei 20° findet er:

$$\alpha \text{ (Absorptionskoeffizient)} = 0{\cdot}01565.$$

Dann nimmt er den Mittelwert der Koeffizienten für 20°:

$$\alpha = 0{\cdot}01639 \quad \text{(Bohr und Bock)},$$
$$\alpha = 0{\cdot}01542 \quad \text{(Winkler)},$$

korrigiert für den Argongehalt und findet:

$$\alpha' = 0{\cdot}01562.$$

Daraus glaubt Hüfner, auf eine vollständige Übereinstimmung schliessen zu dürfen. Angesichts des grossen Unterschiedes zwischen den Werten von Bohr und Bock und von Winkler ist gleiche Zuverlässigkeit für beide kaum anzunehmen. Ausserdem laufen die Wertereihen der Absorptionskoeffizienten einander nicht parallel. Der Mittelwert darf nicht als richtig angenommen werden, wie es Hüfner getan hat. Eine nähere Prüfung der Arbeit von Bohr und Bock[3]) lässt vermuten, dass die gefundenen Werte für N_2 und H_2 mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Die erste Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wird nach ihrer Methode aus einer sehr kleinen Druck- und Volumdifferenz zwischen zwei Versuchen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ermittelt. Daraus wird nach dem Henryschen Gesetze die bei einem grössern Druck P absorbierte Gasmenge ausgerechnet, und die so gefundene Zahl dient zur Ausrechnung der gesamten im Apparate befindlichen Gasmenge, deren Wert in den weitern Versuchen verwendet wird. Nun wird aber ein kleiner Fehler in der ersten Bestimmung durch die Ausrechnung auf einen grössern Druck vergrössert und dann in alle Versuche eingeführt. Dazu kommt

[1]) Wied. Ann. **44**, 318 (1891).
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit. S. 326.

noch, dass die Zahl der Versuche für ein so ausgedehntes Temperaturintervall verhältnismässig klein, und dass der Gang der Versuche, wie die Tabellen zeigen, kein systematischer ist. Es wurde von niedrigern zu höhern Temperaturen übergegangen. Nun ist aber Tatsache, und konnte auch in unsern Versuchen bestätigt werden, dass eine Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur mit einem Gas ins Gleichgewicht gebracht ist, dann bei höherer das Gleichgewicht nicht in einer für die Versuchsdauer kurzen Zeit erreicht. Die Flüssigkeit bleibt vielmehr, trotz des Schüttelns, mit Gas lange Zeit übersättigt. In einer jüngern Arbeit gibt Bohr[1]) als Absorptionskoeffizient für Luftstickstoff in Wasser bei 21·2° $\alpha = 0{\cdot}01560$ an, was von dem alten Wert von Bohr und Bock ($\alpha = 0{\cdot}01611$) etwa 3·2% abweicht und sich mehr dem Winklerschen Wert nähert.

Anderseits hat bei der Methode von Hüfner ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Druckes sehr grossen Einfluss auf das Endresultat (nach dem Verfasser selbst bewirkt eine Differenz von 0·5 mm eine Änderung von 2·6% in dem Absorptionskoeffizienten[2]). Das hängt von dem Verhältnisse zwischen eingeführter und absorbierter Gasmenge ab (in Hüfners Versuch 40 : 1). Braun[3]), der in seinen Versuchen auch chemisch dargestellten Stickstoff verwendet hat, gibt für α den Wert 0·01621 bei 20° an. Dieser Wert ist nicht ganz richtig[4]), aber jedenfalls stark verschieden von dem von Hüfner. Fügt man noch hinzu, dass der von Hüfner gefundene Wert das Mittel von nur vier Versuchen ist, und dass die Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen bis 2·1% erreichen, so kann man schliessen, dass die gefundene Übereinstimmung auf Zufall beruht.

Fox hat seine Versuche mit reinem Stickstoff ausgeführt. Die von ihm gefundenen, aus zwei Versuchen ausgerechneten Werte liegen zwischen denen von Bohr und Bock und von Winkler, aber nur in dem Temperaturintervall von 10 bis etwa 30°, bei tiefern Temperaturen sind sie kleiner, als die von Winkler, dagegen über 30° sind sie grösser als die von beiden obengenannten. Das hängt damit zusammen, dass bei den Versuchen wahrscheinlich mit kleinen Temperaturen angefangen und dann zu höhern Temperaturen übergegangen wurde (siehe oben). Der korrigierte Wert, für 20° angegeben, ist:

$$\alpha = 0{\cdot}01556$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 47 (1910).

[2]) Loc. cit. S. 613.

[3]) Loc. cit. S. 730.

[4]) Siehe Geffcken, loc. cit. S. 266.

und liegt ganz nahe dem von Hüfner. In den Tabellen von Fox (loc. cit. S. 70 u. folg.) sind kleine Anomalien zu bemerken. Der nicht korrigierte Wert von α bei 20·60° in der ersten Tabelle ist:

$$0{\cdot}01576$$

und in der zweiten Tabelle, bei 19·00°, also 1·6° tiefer:

$$\alpha = 0{\cdot}01573.$$

Der Wert bei 29·90° in derselben Reihe (loc. cit. S. 72):

$$\alpha = 0{\cdot}01084$$

ist sicher falsch; es dürfte wohl ein Schreib- oder Druckfehler vorliegen.

Von den frühern Autoren hat nur Roth[1]) die Löslichkeit von Stickoxydul in Lösungen von Glycerin in Wasser, bis 16% Gehalt, geprüft. Nach seinem Ergebnisse konnte er die Nichtgültigkeit der von Jahn thermodynamisch abgeleiteten Beziehung $\frac{C_1}{C_2} = 1$ in Glycerinlösungen feststellen, und er suchte diese Abweichung mit der von Arrhenius[2]) in der Gefrierpunktserniedrigung von Glycerinlösungen gefundenen Abnormität in Verbindung zu setzen. Mit Arrhenius erklärte er die Abweichung durch die Annahme, dass die untersuchten Glycerinlösungen nicht mehr den Gasgesetzen gehorchen, und wies noch auf die Parallelität beider Abweichungen hin.

Die Gültigkeit der Jahnschen Beziehung wurde von Braun[3]) und Knopp[4]) und neulich F. L. Usher[5]) untersucht. Ein Urteil über die zwei ersten Arbeiten findet man bei Geffcken (loc. cit.). Usher hat die Löslichkeit von CO_2 in verdünnten Lösungen von 15 verschiedenen Substanzen, meist Nichtelektrolyten, bestimmt und aus seinen Ergebnissen geschlossen, dass die Formel von Jahn sich nicht auf verdünnte Lösungen anwenden lasse, in welchen eine Löslichkeitserniedrigung noch zu merken sei, und nur in ideal verdünnten Lösungen gültig sein soll. Die Parallelität zwischen den Abweichungen von der Jahnschen Beziehung und vom van't Hoffschen Gesetz, die Roth in Lösungen von Glycerin und Rohrzucker feststellte, ist nicht allgemein. Nach den Versuchen von Usher ergeben sich in Lösungen von Thiocarbamid und Glykol zu kleine Depressionen im Gefrierpunkt, und trotzdem ist $\frac{C_1}{C_2}$ grösser als 1.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 114 (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 495 (1888).
[3]) Loc. cit.
[4]) Zeitschr. f. physik. **48**, 97 (1904).
[5]) Journ. Chem. Soc. (London) **97**, 66 (1910).

Die abnormen Gefrierpunktsdepressionen wurden von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern unter Annahme der Bildung von Hydraten in der Lösung erklärt. Von Glycerin sagt Jones[1]), dass es „is particularly interesting in that it shows very marked hydration".

Es wäre dann zu erwarten, dass der Effekt dieser Hydratbildung in ähnlicher Weise am Verlauf der Löslichkeitskurven von N_2 und H_2 erkennbar würde. Wie man sieht, laufen aber beide Kurven nicht einander parallel. Die Kurve für N_2 könnte eine Beziehung zur Hydratbildung vermuten lassen. Die Kurve für H_2 dagegen läuft fast gerade bis 50% Glyceringehalt. In diesem Fall wie im allgemeinen lässt sich die Löslichkeitsbeeinflussung lediglich durch eine solche Hydratbildung, wie sie von Jones angenommen wird, nicht erklären, was schon Levin[2]) und Usher[3]) betonen.

In Übereinstimmung mit dem von andern Autoren, besonders von Geffcken[4]), ausgesprochenen Schlusse hat sich bei unsern Versuchen die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung als sehr abhängig von der Natur des Gases gezeigt. Sie ist in Wasserstoff klein, dagegen in Stickstoff bedeutend grösser, wie schon Brauns Messungen zeigten.

Just[5]) hat die Löslichkeit von CO_2 in konzentriertem Glycerin messen können. Die Löslichkeiten von CO, N_2 und H_2 in dieser Flüssigkeit gibt er als unmessbar klein an. In einer spätern Arbeit stellt Skirrow[6]) die Frage, ob diese „Löslichkeit wirklich so klein ist, oder ob nicht etwa das Gleichgewicht durch die Zähigkeit nur sehr langsam sich einstellt". Er mass die Löslichkeiten von CO in Methylalkohol-Glyceringemischen und schloss, „dass die Löslichkeit in Glycerin wirklich sehr klein sein muss". Es sei hier bemerkt, dass die von Skirrow für CO in Methylalkohol-Glycerin angegebene Kurve ganz ähnlich wie unsere N_2-Kurve in Wasser-Glycerin verläuft, was einerseits an die von Just beobachtete Übereinstimmung zwischen beiden Gasen erinnert, andrerseits jedenfalls mit der Verwandtschaft zwischen Wasser und Methylalkohol zusammenhängt.

Aus dem Ergebnisse unserer Versuche folgt, dass die Löslichkeit von N_2 und H_2 in konzentriertem Glycerin zwar sehr klein ist, aber

---

[1]) Hydrates in aqueous Solution 166 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 513 (1906).
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit. S. 286.
[5]) Loc. cit.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 151 (1902).

doch nicht als unmessbar angesehen werden darf. Das Verhältnis zwischen den Löslichkeiten in Wasser und Glycerin ist 6 : 1 für H_2 und 8 : 1 für N_2, Zahlen, die sehr verschieden sind von dem von Just für CO_2 gefundenen Verhältnisse 27 : 1. Da aber nach den Versuchen von Geffcken und Christoff[1]) die Löslichkeitsbeeinflussung bei CO_2 kleiner ist als bei N_2, bestätigt sich die Vermutung, die Just selbst geäussert hat (loc. cit. 355), dass der für CO_2 gefundene Wert sehr ungenau ist, aber, abweichend von Justs Vermutung, aus dem Grunde, weil das Gleichgewicht nicht eingestellt war. Im Vergleich mit andern Lösungsmitteln stellt sich die Löslichkeit in Glycerin sehr langsam ein, wie schon oben gesagt wurde und wie auch Skirrow vermutete. In unsern Versuchen war der Vorgang 100mal langsamer als beim Wasser und 220mal langsamer als bei Isobuttersäure.

Wie schon nach der Grösse der gefundenen Zahlen zu erwarten ist, trifft die Beziehung $\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0 \cdot m}$ für die molare Löslichkeitserniedrigung nicht zu. Eine reine Aussalzwirkung des Glycerins wäre nur zu erwarten für den Fall, dass die Löslichkeit in Glycerin ausserordentlich klein bliebe, denn dann würde der Glycerinzusatz lediglich bewirken, dass ein Teil des Wassers seine Gaslösefähigkeit verliert, nicht aber könnte das Gaslösungsvermögen des Zusatzes selbst eine Rolle spielen. Es handelt sich vielmehr um eine gegenseitige Beeinflussung von Wasser und Glycerin, die mit der Natur des Gases zusammenhängt.

Die kleinen Werte der Löslichkeit in Glycerin glaubt Rothmund[2]) als Bestätigung des von Winkler aufgestellten Zusammenhangs mit der innern Reibung ansehen zu dürfen. Wir können uns dem nicht anschliessen, wie später erörtert werden wird. Dagegen zeigt sich eine Beziehung zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung und andern Eigenschaften des binären Gemisches Wasser-Glycerin, wie Oberflächenspannung, Dampfspannung usw.

Der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Oberflächenspannung wurde schon von Skirrow gefunden und von Christoff[3]) und Ritzel[4]) bestätigt. Christoff mass die Absorptionskoeffizienten für eine Reihe von Gasen in konzentrierter Schwefelsäure und in Schwefelsäure-Wassergemischen. Er glaubt, dass die von Skirrow gefundene Beziehung auch für reine Flüssigkeiten gilt, und stellt zwei Sätze auf (loc. cit.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 622 (1906).
[2]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 123.
[3]) Loc. cit. S. 622.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 319 (1907).

S. 633), deren allgemeine Gültigkeit sehr zweifelhaft ist, wie schon Rothmund[1]) bemerkt hat.

In ganz neuer Zeit hat C. Bohr[2]) die Löslichkeit von Gasen in konzentrierter Schwefelsäure und Schwefelsäure-Wassergemischen gemessen, ohne von den Versuchen von Christoff und von den frühern von Setschenow[3]) Kenntnis zu haben. Wir wollen nur die Werte der Absorptionskoeffizienten für N_2 von Bohr mit den von Christoff gefundenen vergleichen. In Wirklichkeit liegen die von beiden Autoren gefundenen Minima, ohne gleichen absoluten Wert zu haben, an derselben Stelle (zwischen 60 und 70% Schwefelsäure). Die einzelnen Werte sind durchaus nicht übereinstimmend, wie die folgenden Zahlen für α zeigen.

% Schwefelsäure	*Christoff*	*Bohr*	Δ
96	0·01555	0·01290	17 %
61·6	0·00573	0·0048	16
35·8	0·00788	0·0058	26
0	0·01433*	0·0156	

* Diese Zahl ist aus der Bunsenschen Tabelle entnommen worden.

Zwar sind die Zahlen von Christoff bei 20° und die von Bohr bei etwa 21° bestimmt worden, aber wegen der Ähnlichkeit zwischen beiden Flüssigkeiten darf man erwarten, dass der Temperaturkoeffizient für konzentrierte Schwefelsäure nicht sehr verschieden von dem des Wassers sein soll und also etwa 1 bis 2% betragen kann. Somit ist weder Übereinstimmung noch Parallelismus zwischen den Ergebnissen beider Autoren vorhanden.

Gaslöslichkeit und andere Eigenschaften.

Es bleibt nun noch übrig, die Löslichkeitskurve mit den Mischungskurven anderer Eigenschaften zu vergleichen. Beziehungen zwischen verschiedenen Kurven desselben Gemisches sind bekanntlich vielfach

[1]) Loc. cit. S. 181. Z. B. Wasser und konzentrierte Schwefelsäure (96%), deren Absorptionskoeffizienten nach Christoff beinahe gleich sind, müssten auch gleiche Oberflächenspannung haben, was nicht der Fall ist. Ausserdem schliesst Christoff aus dem von Skirrow gefundenen kleinen Wert des Absorptionskoeffizienten von *CO* in Glycerin, dass die Oberflächenspannung sehr gross sein würde. Nach seiner Messung ist sie 6·447. Für Wasser nimmt er den Wert 7·557 an; also hätte Glycerin den Absorptionskoeffizienten grösser oder mindestens gleich wie Wasser haben müssen, was auch nicht der Fall ist.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 47 (1910).

[3]) Mém. Ac. Pétersbourg **22**, 102 (1876). Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 2. Aufl., I, 631 (1891).

gesucht und in einzelnen Fällen auch gefunden worden. Dass eine allgemeine Beziehung für beliebige Eigenschaften noch nicht bekannt ist, obwohl eine solche doch vorhanden sein muss, ist die Folge verschiedener Umstände, und es ist wohl der Mühe wert, diese Umstände einmal zu diskutieren.

In erster Linie kommt es darauf an, die Form der zum Vergleiche zu wählenden Funktion der Eigenschaft zu finden. Wie man in der Frage der Elektrolyte erst dann zu einfachen Beziehungen gelangte, als man statt des Widerstandes die Leitfähigkeit zur primären Eigenschaft wählte, so wird auch bei andern Eigenschaften erst dann Aussicht auf Klarheit kommen, wenn die konventionelle Funktion durch eine andere ersetzt ist. Es steht z. B. jetzt auf Grund der Darlegungen Binghams[1]) und anderer Überlegungen, über die bald berichtet werden soll[2]), wohl fest, dass nicht die Viskosität, sondern die Fluidität als vergleichbare Eigenschaft gewählt werden muss. Ebenso dürfte vermutlich das spezifische Volumen der Dichte zu weichen haben, denn was für eine Mischungsregel in erster Linie in Betracht kommt, ist die Anzahl Mole pro Volumeneinheit, d. h. die Konzentration oder die Dichte[3]). Es wird gewiss auch bisweilen eine andere Funktion gewählt werden müssen; hier sei nur an die alte, noch immer nicht entschiedene Frage erinnert, ob die Landolt-Gladstonesche oder die Lorentz-Lorenzsche Formel für die Vergleichung der Refraktionsindices mit andern Eigenschaften zu wählen ist[4]), und an die analoge Frage bezüglich der Dielektrizitätskonstanten. Es wird in diesen Fällen sowie in allen andern die Entscheidung gegeben sein, sobald die Präliminarfrage erledigt ist, welche Funktion der molaren Partialkonzentration proportional ist, denn dann wird jede Mischungskurve nichts anderes als eine Mischungskurve der molaren Partialkonzentrationen und demnach mit den entsprechend aufgestellten Mischungskurven anderer Eigenschaften übereinstimmen müssen. Es liegt in der Natur der Sache, dass der algebraische Ausdruck dieser Kurven bei binären Gemischen, selbst wenn er, was wohl das wahrscheinlichste ist, lineare Form hat, nicht nur aus zwei Gliedern zu bestehen braucht, und wohl nie aus zwei Gliedern bestehen wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 1 und 238 (1909).

[2]) Vgl. vorläufig die Dissertation R. Kassel: Viskosität binärer Flüssigkeitsgemische, Leipzig 1910.

[3]) Vgl. die Ausführungen über die allgemeine Gültigkeit des Prinzips von Avogadro für Gase und für flüssige Stoffe [Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1909)].

[4]) Vgl. Hess, Drud. Ann. **27**, 589 (1908; Doroszewsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 43 (1909).

Nun sind aber die molaren Partialkonzentrationen der Gemische zurzeit noch nicht bekannt, vielmehr hat man kaum begonnen, sie auf Grund mehr oder weniger wahrscheinlicher Annahmen zu ermitteln[1]. Es bleibt dann nichts übrig, als vorläufig auf die Darstellung nach Molenbrüchen zu verzichten und nach Gewichtsbrüchen zu vergleichen, mit dem Vorbehalte, sobald wie möglich die Molenbrüche einzuführen.

Weiterhin aber scheint es uns, dass an Stelle der bisher gebräuchlichen Art der Kurvenvergleichung eine andere treten sollte. Wenn wir zwei Eigenschaften haben, deren Kurven durch $A_1E_1C_1B_1$ und $A_2E_2C_2B_2$ dargestellt werden (Fig. 6), so pflegt man zwischen beiden keinen prinzipiellen Unterschied anzunehmen. $A_2E_2C_2B_2$ hat ein „Maximum", $A_1E_1C_1B_1$ nicht. Wenn man aber die idealen Mischungsgeraden A_1B_1 und A_2B_2 zieht, so zeigt sich sofort ein weitgehende Ähnlichkeit zwischen beiden. Wäre zufällig $AA_1 = BB_1$ und $AA_2 = BB_2$, so würde diese Verwandtschaft allgemein als sehr gross angesehen werden. Nun ist es aber wirklich ein Zufall, dass die Ordinaten nicht gleich hoch sind,

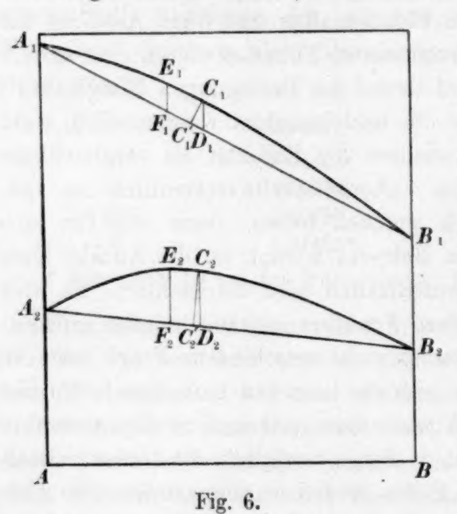


Fig. 6.

denn da die Temperaturkoeffizienten der reinen Stoffe nicht gleich zu sein brauchen und auch nicht gleich sind, so kann bei irgend einer Temperatur die Gleichheit der einander zugehörigen Ordinaten eintreten. Es sind dann nur Kurven mit ausgezeichneten Punkten möglich. Diese qualitative Art der Kurvenvergleichung nach Einsinnigkeit oder Inversion verweist also einander offenbar ähnliche Kurven in verschiedene Kategorien und ist darum nicht zweckmässig, ganz abgesehen davon, dass sie zu Widersprüchen führen kann[2].

Die quantitative Vergleichung der Kurven ist fast allgemein mit Hilfe der relativen Abweichung des berechneten Wertes (F_1; F_2) vom

[1] Vgl. Konowalow, Journ. Chim. Phys. **5**, 237 (1907); Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 27 (1908); **71**, 191 (1910); Möller, ebenda **69**, 449 (1909); Bein, ebenda **66**, 25 (1909).

[2] Z. B. könnte ein Schmelzpunktmaximum, das der reellen Existenz einer Verbindung zuzuschreiben ist, ganz ohne Korrespondenz mit analogen Punkten einer andern Kurve sein.

gefundenen (E_1; E_2) ausgeführt worden. Nur selten hat man die absoluten Differenzen E_1F_1 und E_2F_2 verglichen[1]). Nun hängt aber die relative Grösse der relativen Differenz sehr stark von der Neigung der Kurven A_1B_1 und A_2B_2 ab, und so kann eine Analogie des Ganges sehr stark entstellt werden.

Fasst man alle diese Argumente zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, dass nicht die absoluten oder relativen Distanzen E_1F_1 und E_2F_2 zu vergleichen sind, sondern die auf die Verbindungsgeraden bezogenen (vertikalen) Abstände C_1C_1' und C_2C_2', die ausdrücken, wie stark die tatsächlich gefundenen Werte von den nach der Mischungsregel berechneten abweichen. (An Stelle von C_1C_1' und C_2C_2' können auch C_1D_1 und C_2D_2 verglichen werden, die, abweichend von E_1F_1 und E_2F_2, nicht demselben Abszissenwerte entsprechen, denn die beiden Verhältnisse sind durch einen bekannten Proportionalitätsfaktor, das Kosinusverhältnis der bei C_1 und C_2 liegenden Winkel, verbunden, deren Tangente durch $\frac{AA_1-BB_1}{AB}$, resp. $\frac{AA_2-BB_2}{AB}$ gegeben sind.)

Schon ein Blick auf die Fig. 6 zeigt, dass jetzt die Analogie der Kurven deutlicher werden muss. C_1C_1' ist hier die maximale Differenz der einen, C_2C_2' die der andern Kurve, und beide entsprechen dem gleichen Mischungsverhältnisse, denn C_1' und C_2' liegen auf derselben Ordinaten[2]).

Will man relative Differenzen zum Vergleiche bringen, so ist es wohl das richtigste, nicht auf die absoluten Werte der Ordinaten zu beziehen, sondern auf die Differenz AA_1-BB_1 (bzw. AA_2-BB_2), weil sonst die zufällige absolute Höhe der Ordinaten den Gang der relativen Abweichung der beiden Eigenschaften verschieden beeinflussen kann[3]).

Völlige Übereinstimmung der Kurven, d. h. Konstanz des Differenzverhältnisses $C_1C_1' : C_2C_2'$, kann nicht erwartet werden und besteht auch nie, weil ja die Abszisseneinteilung nach Gewichtsbrüchen (oder auch nach den meist üblichen Molenbrüchen) nicht richtig ist oder wenig-

[1]) Z. B. Dupré, Pogg. Ann. **144**, 236 (1873).

[2]) Dieser „ideale“ Fall wird nicht selten tatsächlich realisiert gefunden.

[3]) Auch auf andere Weise kann man diese Art der Vergleichung durchführen, so nämlich, dass man die schiefe Lage der geraden Idealkurven A_1B_1 und A_2B_2 in eine horizontale umwandelt. Dazu ist nur nötig, jeden gefundenen Wert um den seinem Abszissenwerte entsprechenden Bruchteil der Ordinatendifferenz AA_1-BB_1 (bzw. AA_2-BB_2) zu erhöhen. Es bekommt dann jede Kurve einen Inversionspunkt. Zwar liegt in diesem Verfahren eine gewisse Willkür, doch wird der Charakter der Kurven dadurch nur wenig beeinflusst (vgl. unten S. 431).

stens nicht richtig zu sein braucht. Indessen zeigt die Betrachtung reeller Mischungskurven die Zweckmässigkeit dieser Darstellungsweise.

Da sich noch an anderer Stelle Gelegenheit bieten wird, Beispiele für diese Überlegungen auszuführen, so sollen hier nur die Mischungskurven für Wasser-Glycerin behandelt werden. Gemessen sind ausser den Gaslöslichkeiten Totaldampfdruck bei 100 und 25°, Dichte, Refraktion, Viskosität, spezifische Wärme, Mischungswärme und Ausdehnungskoeffizient. Wir haben noch die Oberflächenspannung bestimmt und haben nur wegen Zeitmangel auf die Kompressibilität und die Dielektrizitätskonstante[1]) vorläufig leider verzichten müssen.

Der Totaldampfdruck bei 100° beträgt nach Gerlach[2]), wenn unter g die Gewichtsbrüche des Glycerins und unter p Millimeter Quecksilber verstanden werden:

g	p	g	p
0·0	760	0·6	565
0·1	740	0·7	496
0·2	717	0·8	396
0·3	690	0·9	247
0·4	657	0·95	162
0·5	618	0·10	64

Die von uns bei 25° gemessenen Werte sind bereits in Tabelle 1, S. 416, angeführt.

Die spezifische Wärme c hat Emo[3]) bestimmt:

g	c	g	c
0·0	1·003	0·55	0·784
0·05	0·990	0·60	0·767
0·10	0·972	0·65	0·748
0·15	0·954	0·70	0·726
0·20	0·935	0·75	0·697
0·25	0·913	0·80	0·678
0·30	0·894	0·85	0·656
0·35	0·876	0·90	0·634
0·40	0·852	0·95	0·611
0·45	0·830	1·00	0·575
0·50	0·811		

[1]) Die Zahlen von Thwing [Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 286 (1896)] sind leider unbrauchbar.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 107 (1884) und D. Chem. Industrie 7, 277 (1884).

[3]) Beibl. 6, 622.

Die Mischungswärme w lässt sich aus der spezifischen Wärme mit Hilfe der von Gerlach (loc. cit.) gemessenen Temperaturerhöhungen Δt berechnen. Sie gilt in kleinen Kalorien pro Gramm Gemisch.

g	Δt	w
0·1	1·1°	1·1
0·2	2·0	1·9
0·3	3·3	3·0
0·4	4·1	3·5
0·5	4·7	3·8
0·6	4·9	3·8
0·7	4·4	3·2
0.8	3·6	2·5
0·9	2·4	1·2

Die Dichte, sowie die Refraktion, ist mehrfach gemessen worden: ausser unsern Bestimmungen liegen ältere von Lenz[1]), Strohmer, Emo (loc. cit.), Gerlach (loc. cit.) für verschiedene Temperaturen vor. Wir wählen hier für beide Eigenschaften die Daten von Lenz. Der Refraktionsindex n gilt für Natriumlicht, die Temperatur ist 13°.

g	d	$n-1$	g	d	$n-1$
0·01	1·0025	0·3342	0·55	1·1455	0·4079
0·03	1·0074	0·3367	0·50	1·1582	0·4140
0·05	1·0123	0·3392	0·65	1·1733	0·4231
0·10	1·0245	0·3454	0·70	1·1889	0·4321
0·15	1·0374	0·3520	0·75	1·2016	0·4395
0·20	1·0498	0·3595	0·80	1·2159	0·4467
0·25	1·0625	0·3652	0·85	1·2292	0·4540
0·30	1·0771	0·3719	0·90	1·2425	0·4613
0·35	1·0907	0·3886	0·95	1·2557	0·4686
0·40	1·1045	0·3860	0·98	1·2637	0·4729
0·45	1·1183	0·3935	1·00	1·2691	0·4758
0·50	1·1320	0·4007			

Die Ausdehnung zwischen 0 und 100° hat Gerlach (loc. cit.) bestimmt, eine andere Serie stammt von Emo[2]). Aus Gerlachs Tabelle kann man folgende Werte für den Koeffizienten z der Mendelejeffschen Ausdehnungsformel:

$$z = \frac{v - v_0}{v} \cdot \frac{1}{t},$$

in der v_0 das Volumen bei t, v das bei der höher liegenden Temperatur $t + \Delta t$ bedeutet, ableiten, wenn v für 20° und v_0 für 0° gilt:

---

[1]) Beibl. 7, 349.

[2]) Beibl. 7, 369.

g	$z \cdot 10^5$	g	$z \cdot 10^5$
0	8	0·6	39
0·1	15	0·7	42
0·2	22	0·8	42
0·3	27	0·9	43
0·4	31	1·0	41
0·5	35		

Für die Fluidität φ sind nur die Zahlen von Faust und Tammann[1]) verwendbar, die sich vermutlich auf 18° beziehen.

g	φ
0	100·00
0·43	23·20
0·69	5·00
0·81	1·37
0·86	1·03
0·96	0·0936

Endlich ergaben unsere Steighöhenbestimmungen, die der Zähigkeit der Lösungen wegen mit ziemlich weiten Röhren ausgeführt werden mussten, folgende Werte für die Oberflächenspannung σ in mg/mm bei 18°.

g	σ
0·0	7·42
0·15	7·39
0·30	7·28
0·50	7·08
0·85	6·68
0·98	6·47

Die Unsicherheit beträgt etwa $\pm 0·01$.

In dem Diagramm 7 sind die Zahlen der vorstehenden Tabellen vereinigt. Weggelassen sind Dichte und Refraktionsindex, weil sie sowohl wie auch das Landolt-Gladstonesche Refraktionsäquivalent sehr wenig von der Mischungsregel abweichen. Man erkennt sofort, dass die Kurven einander sehr ähnlich verlaufen, und alle die Maximalspannung in der Nähe von $g = 0·5$ haben. Selbst die Fluiditätskurve hat diese Form, obwohl sie, wie bereits an anderer Stelle[2]) ausgeführt wurde, nicht analog den andern Kurven zu verlaufen braucht. Noch deutlicher zeigt sich diese Analogie an dem Diagramm 8, das der S. 427, Anm. 3 definierten Umformung der Kurven entspricht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 51 (1910).

[2]) Vgl. die zitierte Dissertation von Kassel. So viel zeigt die Kurve jedenfalls, dass die Winklersche Beziehung zwischen Gaslöslichkeit und Fluidität in diesem Falle nicht gilt.

Die Kurven entsprechen in der Reihenfolge von unten nach oben folgenden Eigenschaften: Mischungswärme, Ausdehnungskoeffizient, Dampfdruck (bei 25°), Oberflächenspannung und spezifische Wärme. Die Maximalpunkte sind durch Kreuze angedeutet. Die Berechnung der gleichen Abszissenwerten entsprechenden Spannungen zeigt über den ganzen Kurvenverlauf nahezu konstanten Wert des Quotienten für je zwei Eigenschaften.

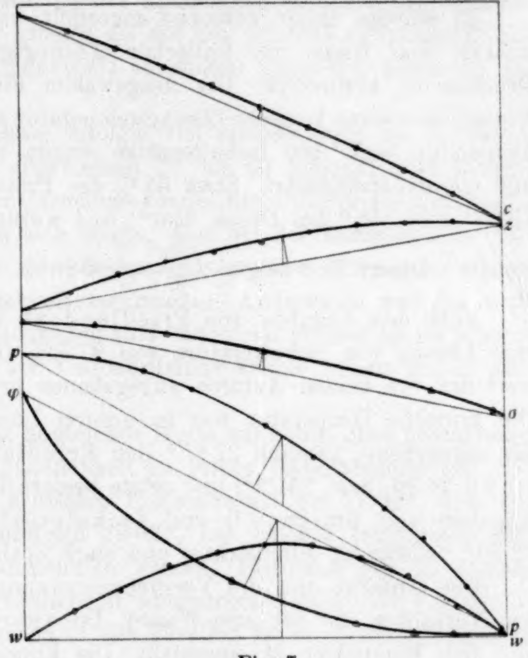


Fig. 7.

Die Kurven für die Gaslöslichkeiten (Fig. 5) ähneln den andern Kurven in groben Zügen, was ja besonders für die Oberflächenspannung bekannt ist, aber die Krümmung weicht doch, und zwar nach verschiedenen Seiten, deutlich ab. Danach kommt, wie schon S. 423 betont wurde, der chemische Charakter deutlich zur Geltung. Für den Wasserstoff ergibt sich eine einfache Erklärung durch

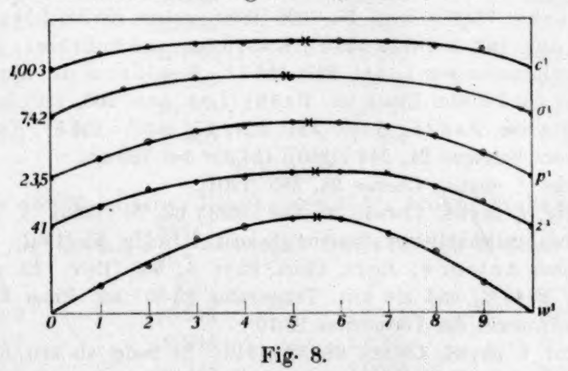


Fig. 8.

die Beziehung zwischen der gelösten Wasserstoffmenge und der elektrolytischen Dissociation und dem Komplexzustande des Mediums, die wir zwar nicht kennen, die aber vorhanden sein muss.

Die Löslichkeit von Stickstoff im kritischen Gebiet von Isobuttersäure-Wasserlösungen.

Es wurden einige Versuche angestellt, um das Verhalten der Löslichkeit von Gasen im kritischen Lösungsgebiet bei verschiedenen Drucken zu bestimmen. Das ausgewählte Flüssigkeitspaar bietet den Vorteil, dass seine kritische Lösungstemperatur ziemlich nahe der Zimmertemperatur liegt. Die Isobuttersäure wurde von Kahlbaum bezogen und viermal fraktioniert. Etwa 65 % des Präparates ging bei 153° bis 153·5° und 748·2 mm Druck über[1]) und wurden zu dem Versuche verwendet. Dieser Teil zeigte $d\frac{25^0}{25^0} = 0{\cdot}9481$.

Nach den Angaben von Friedländer[2]) und Rothmund[3]) wurde eine Lösung von Isobuttersäure von 37·5 % Gehalt gewählt als Mittelwert der von beiden Autoren angegebenen kritischen Konzentrationen. Die kritische Temperatur war in unserer Lösung bedeutend tiefer als die angegebene, nämlich 22·85° (bei Friedländer 25·80°, bei Rothmund 24·30, bzw. 25·22°) und zeigte bessere Übereinstimmung mit den Angaben von Smirnow[4]) und Tsakalotos[5]). Die Lösung war bei 22·90° vollständig durchsichtig und stark opaleszierend.

Der Apparat und die Versuchsanordnung waren dieselbe wie in den Versuchen mit Glycerin-Wasser. Die verschiedenen Drucke wurden mit dem Manometer M eingestellt. Die Entgasung der Flüssigkeiten[6]) und die Bestimmung der entsprechenden Dampfspannungen wurden auch in gleicher Weise, wie für Glycerin-Wasser beschrieben, aus-

---

[1]) Die Angaben über den Siedepunkt der Isobuttersäure sind etwas verschieden. Pierre et Puchot [Compt. rend. **75**, 1006 (1892)] geben 155·5°, Linnemann und Zotta [Lieb. Ann. **162**, 9 (1872)] 154·1°, Kahlbaum und Schröter, (Studien über Dampfspannkraftsmessungen I. Abt. 237) 154·1°, Kahlbaum (II. Abt. 143) 153·8° als Siedepunkt bei 760 mm Druck an. Brühl (Lieb. Ann. **200**, 180) fand 153·5 bis 153·8° bei 750·3 mm, Zander (Lieb. Ann. **224**, 77) 153·5—154·5°, Timmermans [Bull. Soc. Chim. Belgique **24**, 244 (1910)] 154·35° bei 760 mm.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 385 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 446 (1898), **63**, 54 (1908). V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Samml. Bredig) 75 (1907).

[4]) Zit. nach Antonow, Journ. Chim. Phys. **5**, 368 (1907). Er gibt als krit. Konzentration 30·49 % und als krit. Temperatur 23·85° an. Einer Konzentration von 39·06 % entspricht die Temperatur 23·10°.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 32 (1910). Er findet als krit. Konzentration 30·50 % und als krit. Temperatur 23·5°. Einer Lösung von 38 % Isobuttersäure entspricht die krit. Temperatur 22·95°.

[6]) Es sei hier bemerkt, dass man bei der reinen Isobuttersäure selbst nach 1½ stündigem Auskochen und Auspumpen gar keinen metallischen Klang hörte.

geführt. Für die reine Isobuttersäure wurde die von Kahlbaum (loc. cit. I. Abt. 243) angegebene Dampfspannung von 1·1 mm bei 25° angenommen. Die Dampfspannung des kritischen Gemisches bei verschiedenen Temperaturen war grösser als die des Wassers (flüchtigerer Bestandteil), wie auch Schükarew[1]) an andern kritischen Lösungen gefunden hat.

Die Auflösung des Gases erfolgte viel rascher sogar als in reinem Wasser. Sie dauerte im allgemeinen 20 bis 25 Minuten. Die Bestimmung der übrigbleibenden Gasmenge konnte nicht durch Kompressionen vorgenommen werden, da sich zeigte, dass bei der Isobuttersäure und deren Lösung in Wasser eine Änderung von etwa 100 mm im Druck auch Änderung der Löslichkeit verursachte. Andrerseits war das auch nicht nötig, denn die Löslichkeiten sind bedeutend grösser als im Wasser, und die Messung durch die Volumdifferenz konnte genau genug ausgeführt werden.

Angewandt wurde N_2, in gleicher Weise wie schon oben beschrieben gereinigt. Es wurde die Löslichkeit in reiner Isobuttersäure bei 25° und in der Lösung von kritischer Konzentration bei 23·02°, also mit ganz trüber Flüssigkeit, und bei 29·02°, bei welcher Temperatur man keine Trübung mehr wahrnehmen konnte, bestimmt. Die Ergebnisse sind, in Ostwaldscher Löslichkeit ausgedrückt, nach der Formel (1) ausgerechnet. Die Buchstaben in den Tabellen haben gleiche Bedeutung wie früher (vgl. S. 416).

Tabelle 6.

Löslichkeit von N_2 in reiner Isobuttersäure bei 25·05°.

P_k	V_F	V_G	λ
262·6	25·960	4·1763	0·1609 (?)
388·3	25·960	4·2569	0·1640
566·1	25·960	4·2767	0·1647
662·4	25·960	4·2993	0·1656
783·5	25·960	4·3107	0·1656
832·2	25·960	4·3264	0·1666

Tabelle 7.

Löslichkeit von N_2 in einer Lösung von 37·5% Isobuttersäure in Wasser bei 23·02. $d\frac{25^0}{25^0} = 0{\cdot}9984$. Dampfdruck 21·6 mm.

P_k	V_F	V_G	λ
246·2	26·744	1·0511	0·0393
492·2	26·744	1·0503	0·0393
563·6	26·744	1·0509	0·0393
836·3	26·744	1·0703	0·0400
867·3	26·744	1·0731	0·0401

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 90 (1910).

Tabelle 8.

Löslichkeit von N_2 in derselben Lösung bei 29·02°. Dampfdruck 30·6 mm.

P_k	V_F	V_G	λ
231	26·408	0·9850	0·0373
468·4	26·408	1·0138	0·0384
480·7	26·010	0·9982	0·0383
536	26·408	1·0163	0·0385
656	26·010	1·0010	0·0384
720	26·010	1·0075	0·0386

Die merkwürdige Opaleszenz, von Rothmund „kritische Trübung" genannt, welche die kritischen Lösungen von Flüssigkeiten oberhalb der kritischen Temperatur zeigen, wurde von Guthrie[1]) und Alexejew[2]) beobachtet und von Rothmund[3]) und Friedländer[4]) eingehend studiert. Diese Erscheinung findet eine befriedigende Erklärung in der von Donnan[5]) aufgestellten Theorie. Nach dieser sind die opaleszierenden Flüssigkeiten als heterogene Gebilde zu betrachten, deren Haupteigentümlichkeit die enorme Oberflächenentwicklung ist, die sie den kolloidalen Lösungen sehr ähnlich macht. Eine dafür sprechende Tatsache ist die von Konowalow[6]) gefundene und von Schükarew[7]) bestätigte Unabhängigkeit des Dampfdruckes der kritischen Lösungen von der Konzentration über ein grosses Gebiet. Eine ähnliche Unabhängigkeit für die Oberflächenspannung hat Antonow[8]) gefunden.

In unsern Versuchen handelte es sich um die Prüfung, ob diese Oberflächenentwicklung durch irgend einen Effekt auf die Löslichkeit von Gasen bei verschiedenen Drucken zu erkennen sei.

Wie die Tabelle zeigt, ist bei der stark getrübten Lösung bei 23·02° (also 0·17 oberhalb der kritischen Temperatur) nur ein Sprung in der Löslichkeit zwischen 563·6 und 836·3 mm zu bemerken. Bei 29·02°, also in ganz klarer Flüssigkeit, sind die Zahlen (mit Ausnahme der ersten) innerhalb der Versuchsfehler konstant. Dagegen bei reiner Isobuttersäure zeigt sich eine kleine, aber beständige Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck. Ob hier eine wirkliche Abweichung vom Henry-

---

[1]) Phil. Mag. [5] **18**, 30. 497 (1884).

[2]) Wied. Ann. **28**, 305 (1886).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 446 (1896), **63**, 54 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. **38**, 385 (1901).

[5]) Chem. News **90**, 139 (1904). V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung 78 (1907), Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 73 (1908).

[6]) Drud. Ann. **10**, 360 (1903). Schon vorher von van der Lee [Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 628 (1900)], der aber nicht weiter darauf eingegangen ist.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 90 (1910).

[8]) Journ. Chim. Phys. **5**, 364 (1907); siehe auch Schükarew, loc. cit.

schen Gesetze vorliegt, vermögen wir nicht als sicher anzugeben. Das geprüfte Druckintervall ist verhältnismässig klein, und ausserdem greift die reine Isobuttersäure das Schmiermittel des Stöpsels mit der Zeit an, so dass beim Schütteln minimale Mengen der Schmiere in die Flüssigkeit übergehen und die Löslichkeitsänderung verursachen können.

Die plötzliche Zunahme in der trüben Flüssigkeit ist vielleicht auch auf Versuchsfehler zurückzuführen, da vorher und nachher die Löslichkeiten konstant sind. Also ein Effekt auf die Löslichkeit von N_2 konnte nicht festgestellt werden. Die Versuche müssen auf andere Drucke und andere besser lösliche Gase ausgedehnt werden.

In einer jüngst erschienenen Arbeit haben Findlay und Creighton[1]) die Wirkung einer Reihe von kolloiden Lösungen und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von CO_2 und N_2O in Wasser bei Drucken zwischen 750 und 1400 mm Quecksilber studiert. Die Ergebnisse sind ganz verschieden. Es gab Emulsionen, bei welchen die Löslichkeit mit steigendem Drucke zunahm (Stärke), in andern war sie unabhängig (Eisenhydroxyd, Gelatine), in noch andern Fällen nahm sie bei normalem Druck mit steigender Konzentration zu, aber es gab auch solche Lösungen, die das Gegenteil zeigten.

In den Suspensionen von Kohle und Siliciumoxyd zeigte sich Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck, Arsensulfid hatte aber keine Wirkung. Findlay und Creighton geben verschiedene Erklärungen für diese Tatsachen (Adsorption in den Suspensionen, chemische Wirkung, Hydratbildung, komplizierte Lösungsverhältnisse in der kolloiden Phase) und kommen zu dem Schluss, dass die Löslichkeit von Gasen durch die Kolloide nicht immer beinflusst wird, und dass die vorhandene Beeinflussung ganz spezifisch ist und gleichzeitig von dem Gas und von dem Kolloid abhängt. Jedenfalls sind die von ihnen an Suspensionskolloiden beobachteten Effekte schon sehr klein, und es ist darum ganz in der Ordnung, dass ein Kolloid, wie es die Isobuttersäure-Wasserlösung im kritischen Gebiet darstellt, noch kleinere Effekte zeigt.

Es soll aber damit nicht behauptet werden, dass der Einfluss der Oberflächenentwicklung gleich Null sei. Vielmehr meinen wir, dass bei hinreichender Verfeinerung der Arbeitsmethode dieser Effekt erkennbar werden, und das Henrysche Gesetz in seine allgemeine Form $C = k.p^n$, statt $C = k.p$, übergehen wird. Die Untersuchung der Isobuttersäure war als Vorstudie zu einer Untersuchung über flüssige Kristalle unternommen worden[2]), und wir beabsichtigen auch, in dieser Richtung

[1]) Journ. Chem. Soc. (London) **47**, 536 (1910).

[2]) Verhandl. d. D. Bunsen-Gesellsch. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 705 (1910).

weiterzuarbeiten. Inzwischen hat bereits Miss Homfray[1]) Andeutungen für abnorme Gasabsorption eines liquokristallinen Stoffes aufgefunden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Methode beschrieben, die sich zur Messung von kleinen Gaslöslichkeiten eignet, und nach ihr die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser-Isobuttersäure bestimmt. Bei einem Teile der Versuche wurde das Henrysche Gesetz für kleine Drucke geprüft.

Beim Vergleiche der Löslichkeitskurve mit den Mischungskurven von andern Eigenschaften der Glycerin-Wasserlösungen wurde als das zurzeit zweckmässigste Verfahren die Darstellung nach Gewichtsbrüchen und die Vergleichung der gleichen Abszissenwerten der idealen Mischungsgeraden entsprechenden Differenzen der berechneten und gefundenen Werte, der „Kurvenspannungen" vorgeschlagen und gewählt. Dabei zeigte sich, dass die Analogie der Kurven deutlich hervortritt.

Das kritische Gemisch von Wasser-Isobuttersäure zeigte im Klärungsintervall keine merkliche Abweichung vom Henryschen Gesetze.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 1669 (1910).

Leipzig und Barcelona, September 1910.

Die Zinkamalgame und das Clarksche Normalelement.

Von

Ernst Cohen und P. J. H. van Ginneken.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 10.)

Einleitung.

Die Erfahrungen über die Abweichungen, die das Westonsche Kadmiumnormalelement unter gewissen Bedingungen aufweist, mahnen zur Vorsicht und liefern den schlagenden Beweis, dass nur solche Systeme als Normalelemente benutzt werden sollten, deren Verhalten man nach jeder Richtung eingehend untersucht hat.

Als der eine von uns vor etwa zehn Jahren im Anschluss an seine Messungen an Kadmiumnormalelementen, die ein 14·3-gewichtsprozentiges Amalgam enthielten, auf die Notwendigkeit hinwies[1]), diese Amalgame in weitem Umfang näher zu untersuchen, lenkte er gleichfalls die Aufmerksamkeit auf das eigentümliche Verhalten, das die Zinkamalgame manchmal aufweisen. In seinem Werke über die Normalelemente schreibt W. Jaeger[2]): „Bei genauen Messungen muss man die Clarkschen Elemente lange Zeit auf konstanter Temperatur halten, bis keine Änderung der Spannung mehr eintritt. Am besten würde sich hierzu die Temperatur von 0° eignen, weil sie sich leicht beliebig lange konstant halten lässt; sie ist aus diesem Grunde auch öfter benutzt worden, doch treten bei 0° gewisse Unregelmässigkeiten bei den Clarkschen Elementen auf, die vielleicht dem Zinkamalgam zuzuschreiben sind (vgl. die analogen Erscheinungen beim Kadmiumamalgam). Deshalb wird man von der Temperatur von 0° vorläufig lieber absehen".

Inzwischen ist das Westonsche Kadmiumelement mehr als Normalelement in den Vordergrund getreten; das Interesse für eine genaue Kenntnis der Zinkamalgame in der erwähnten Richtung schien geringer geworden zu sein. Die Bedeutung des Clarkschen Elements als Normale soll indes nicht unterschätzt werden: es ist bisher die einzige Kette, die neben dem Westonschen Element als Normalkette in Betracht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 630 (1900).
[2]) Halle a. S. 1902, S. 73.

kommt, und wer, aus welchem Grunde auch, die Zuverlässigkeit des Kadmiumnormalelements anzweifelt, wird beide Normalien nebeneinander benutzen, um diesen Zweifel zu heben.

Wir hielten es denn auch aus diesem Grunde für nötig, das Verhalten der Zinkamalgame genau kennen zu lernen. Die vorliegende Untersuchung befasst sich mit dieser Aufgabe.

Erstes Kapitel.

Ältere Untersuchungen und erste Orientierung.

1. Das ältere, für unsere Zwecke in Betracht kommende Material ist sehr dürftig. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über sehr verdünnte Zinkamalgame wollen wir nur insofern berücksichtigen, als sie für unser Problem wichtig sind. Es bleiben dann nur die Studien von Kerp und Böttger[1]), die von Puschin[2]) und schliesslich diejenigen von Willows[3]) übrig. Die beiden erstgenannten Untersuchungen sind bereits von Ernst Cohen und Katsuji Inouye[4]), die die betreffenden Messungen wiederholten, einer eingehenden Besprechung unterzogen worden, wobei sich ergab, dass die von den genannten Forschern gemachten Mitteilungen dem Tatbestande nicht entsprechen. Wir möchten dem hinzufügen, dass dasselbe gilt für die von Puschin bei höhern Temperaturen ausgeführten Versuche. Wir haben einige thermische Bestimmungen der Schmelzkurve des Systems Zink—Quecksilber nach dem von Puschin befolgten Verfahren wiederholt; unsere Resultate weichen erheblich von denen des russischen Forschers ab. Die anzubringende Thermometerkorrektur erreichte eine bedenkliche Höhe; Puschin teilt nicht mit, ob er sie tatsächlich in Rechnung gezogen hat. Wir haben zunächst noch versucht, das von Puschin angewandte Verfahren zu verbessern, doch ist uns dies nicht gelungen. Wir kommen denn auch zu dem Resultat, dass dem von Puschin auf Grund seiner thermischen Messungen gezogenen Schlusse: „dass beim System $Hg + Zn$ in der festen Phase ein mechanisches Gemenge . . . . sich abscheidet", kein Wert beizulegen sein dürfte. Aber selbst wenn die von ihm erhaltenen Werte sicherer begründet wären, als es tatsächlich der Fall ist, auch dann wäre der genannte Schluss nicht gerechtfertigt, da es nicht zulässig ist, aus dem anscheinend einfachen Verlauf einer Schmelzkurve

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 54 (1900).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 201 (1903); **39**, 259 (1904).
[3]) Phil. Mag. [5] **48**, 433 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 625 (1910).

auf das Nichtvorhandensein von Komplikationen im Schmelzdiagramm zu schliessen.

Auch die von Puschin ausgeführten Potentialmessungen an Amalgamen wechselnder Zinkkonzentration sind nicht genau genug, um zu sichern Schlüssen zu führen. Obwohl nun sein Studium über die Mikrostruktur der Amalgame zu einer „völligen Übereinstimmung" mit den andern von ihm angewandten Methoden führte, so glauben wir dennoch auf Grund des oben Mitgeteilten, dass das Gesamtergebnis dem wahren Tatbestande keineswegs entspricht.

2. Die von Ernst Cohen und W. Tombrock mitgeteilten Untersuchungen[1]) enthalten für unsern Zweck zu wenig Material, als dass man daraus sichere Schlüsse ziehen könnte.

3. Eingehendere Betrachtung verdient an dieser Stelle die Arbeit von Willows über die „Variation of the resistance of certain amalgams with temperature". Auf diese Untersuchung hatte der eine von uns übrigens bereits früher die Aufmerksamkeit gelenkt[2]): „Es ergibt sich . . . . aufs deutlichste, dass das Amalgam bei derselben Temperatur einen sehr verschiedenen Widerstand besitzen kann, wohl ein Beweis für die Richtigkeit der Behauptung, dass selbst nach langer Zeit das Gleichgewicht im Amalgam nicht erreicht ist. Eine genauere Untersuchung muss zeigen, inwiefern diese Änderungen eine Änderung des elektromotorischen Verhaltens des Amalgams herbeiführen." Unsere weiter unten zu beschreibenden Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermutung tatsächlich bewiesen. Da die von Willows mitgeteilten Tatsachen uns auf die richtige Spur gebracht haben zur Lösung des gestellten Problems, so werde hier zunächst die Willowssche Arbeit erörtert. Wir wollen zu diesem Zweck kurz mitteilen, welche Schlüsse wir am Anfang unserer Untersuchung aus den mitgeteilten Tatsachen ziehen zu können glaubten.

Willows bestimmte den spezifischen Widerstand von Zinkamalgamen wechselnder Zinkkonzentration und führte auch derartige Messungen bei verschiedenen Temperaturen aus.

Als er an einem verdünnten Amalgam (4·8 Gewichtsprozente *Zn*) in einem Temperaturzyklus (15 bis 100°) die Messungen durchführte, fand er, dass das betreffende Amalgam bei der Anfangstemperatur einen ganz andern (grössern) Widerstand hatte als vor dem Erwärmen. Wurde das Erwärmen mehrmals wiederholt, so näherte sich der Widerstand bei 15° einem konstanten Werte. Er ermittelte nunmehr den Wider-

[1]) Verslag Kon. Akad. van Wet. te Amsterdam **18**, (I) 17 (1907).

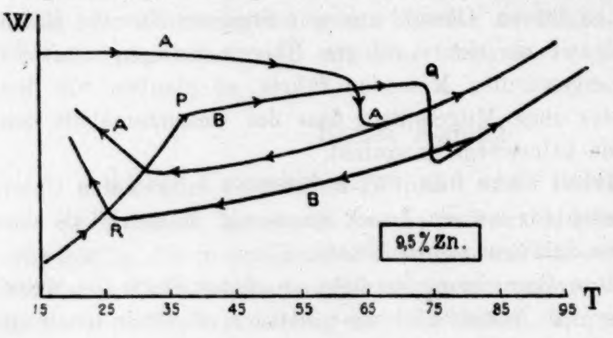
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 630 (1900).

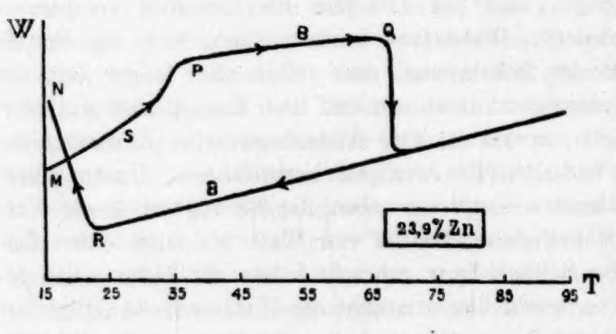
stand für einen Zyklus von Temperaturen, nachdem er das Amalgam in der beschriebenen Weise mehrmals erhitzt hatte. Überliess man es sodann bei Zimmertemperatur sich selbst und bestimmte (bei derselben Temperatur) jeden Tag den Widerstand, so fiel der beim Erwärmen erreichte höhere Wert langsam und wurde erst nach längerer Zeit (manchmal erst nach sechs Wochen) völlig konstant.

Wurde nach diesen Manipulationen wiederum bei einem Zyklus von Temperaturen gemessen, so fand er für die graphisch dargestellten Werte eine Kurve, die sowohl in ihren Anfangswerten wie in ihrer Anfangsrichtung von der vorher ermittelten in hohem Masse abwich.

Dasselbe Verhalten traf er bei den konzentrierten Amalgamen an, bei denen indes noch eine weitere Komplikation eintrat.

In Fig. 1 sind einige der bei den konzentrierten Zinkamalgamen gefundenen Widerstandswerte graphisch dargestellt.





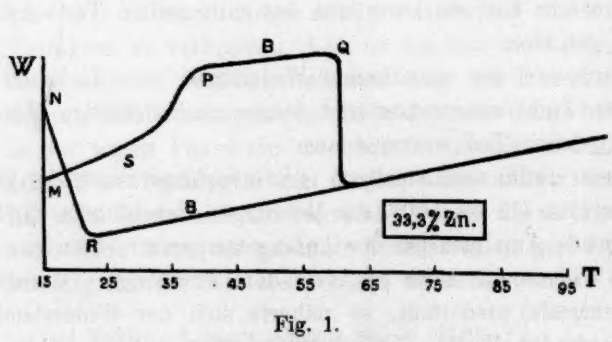


Fig. 1.

In dem obern Diagramm, das sich auf das 9·5-gewichtsprozentige Amalgam bezieht, ist *A* die Kurve, die nach wiederholtem Erhitzen erhalten wurde. *B* deutet die Versuchsergebnisse an bei einem Amalgam, das Wochen hindurch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen war.

Die beiden andern Diagramme geben nur die Kurve *B* für Amalgame, die 23·9, bzw. 33·3 Gewichtsprozente Zink enthalten.

Die bei diesen konzentrierten Amalgamen ausserdem noch auftretende Komplikation ist der plötzliche Abfall des Widerstandes bei *Q*.

Die Pfeile in den Figuren geben an, welcher Teil der Kurve für steigende, welcher für fallende Temperaturen gilt. Wie man sieht, ist die starke Widerstandsabnahme bei *Q* nicht reversibel.

Man erhält sofort den Eindruck, dass sowohl die wochenlang anhaltende Abnahme nach dem Erhitzen, wie auch die Tatsache, dass die Abnahme bei *Q* nicht reversibel ist, gewissen Verzögerungen zuzuschreiben ist.

Zunächst wollen wir den Gang der Kurven *B* etwas näher betrachten; es ist wahrscheinlicher, dass die Punkte dieser Kurven stabilern Zuständen entsprechen als die der Kurven *A*.

In den beiden untern Diagrammen ist zunächst *S* ein besonderer Punkt, wenn man bei tiefern Temperaturen anfängt; ferner findet man in sämtlichen Diagrammen den Punkt *P*.

Wird das Erwärmen fortgesetzt, so tritt bei *Q* die genannte schnelle Abnahme des Widerstandes ein. Dabei beobachtete Willows, dass diese Abnahme spontan fortschreitet, wenn man die Temperatur konstant hält. Die Kurve verläuft dort also vertikal. Nachdem der Fall des Widerstandes beendet ist, tritt eine regelmässige Zunahme bei Temperatursteigerung ein. Beim Abkühlen ergibt sich, dass die Erscheinungen oberhalb der dem Punkte *Q* entsprechenden Temperatur reversibel sind. Unterhalb dieser Temperatur findet aber eine Widerstandszunahme nicht statt, doch behält die Kurve vorläufig ihre Richtung unverändert bei. Erst im Punkte *R* tritt eine plötzliche Zunahme ein, während der schliesslich erreichte Wert bei 15° ein höherer ist als der Anfangswert bei der nämlichen Temperatur.

4. Aus diesem Tatsachenmaterial zogen wir sofort den Schluss, dass im Schmelzdiagramm des Systems Quecksilber—Zink in den Punkten, die *S*, *P* und *Q* in Fig. 1 entsprechen, die Grenzen gewisser Gebiete überschritten wurden, deren Bedeutung und Lage näher zu erforschen war.

Denken wir uns z. B., dass in dem *Q* (Fig. 1) entsprechenden

Punkte des Schmelzdiagramms eine Umwandlungstemperatur in letzterm überschritten wurde, so würde die Q entsprechende Temperatur für sämtliche Konzentrationen dieselbe sein.

Indes dürfen wir uns nicht darüber wundern, wenn auch hier Verzögerungen eintreten; dies wird um so eher geschehen, je nachdem die Abnahme des Widerstandes bei Q eine geringere ist. Aus Fig. 1 ist ohne weiteres zu ersehen, dass die genannte Koinzidenz tatsächlich vorhanden ist. Mit höherer Konzentration nimmt die Widerstandsabnahme zu, und liegt die Temperatur des Punktes Q tiefer, d. h. die Verzögerung wird bei höherer Konzentration eine geringere.

Aus der Tatsache, dass die Widerstandsabnahme bei höhern Konzentrationen zunimmt, lässt sich der Schluss ziehen, dass die stattfindende Umwandlung (bzw. Konzentrationsänderung) sich wahrscheinlich in dem festen, nicht aber in dem flüssigen Teile der zweiphasigen Amalgame vollzieht. Dass Willows die Kurve in Q vertikal verlaufend fand, nimmt nicht wunder; wahrscheinlich ist die Temperatur des Amalgams (er beobachtete nur die Badtemperatur) während der Umwandlung gefallen. Bei dieser Vorstellung des Verlaufs der Vorgänge ist es leicht einzusehen, dass beim Abkühlen die umgekehrte Umwandlung erst in R ihren Anfang nimmt. Die Einstellung des Gleichgewichts, die selbst beim Erwärmen so träge vor sich geht, wird wahrscheinlich eine noch grössere Verzögerung erfahren, wenn die Temperatur abnimmt. Sofort nach dem Abkühlen wird das Amalgam sich also in demselben Zustande befinden, in dem es sich während des Erwärmens befand, als die Temperatur unter der des Punktes Q, jedoch oberhalb der dem Punkte P entsprechenden lag. Der Punkt N (der beiden untern Figuren) wird somit der Kurve PQ angehören; man ersieht aus den Figuren, dass N tatsächlich nicht weit aus der Verlängerung der Kurve PQ herausfällt.

Willows glaubte, die Möglichkeit einer Verzögerung auszuschliessen, indem er das 23·9-gewichtsprozentige Amalgam, bei dem Q bei 68° liegt, während des Abkühlens längere Zeit auf 65° hielt. Dabei untersuchte er, ob noch eine Widerstandsänderung stattfand, was nicht der Fall war. Wahrscheinlich lag aber auch diese Temperatur noch oberhalb der Umwandlungstemperatur. Schätzungsweise vermuteten wir, dass sie bei etwa 50° liegt.

Wir wollen nunmehr die Überschreitung der Grenzen eines gewissen Gebietes, die den Punkten S und P entsprechen würde, näher ins Auge fassen. Auch hier könnte es sich um eine Umwandlungstemperatur handeln. Obwohl auch hier wahrscheinlich Verzögerungen

vorliegen, verläuft die Umwandlung für sämtliche Konzentrationen bei ziemlich konstanter Temperatur. Die Tatsache, dass die Kurve von S nach P nicht senkrecht verläuft, spricht wegen der wahrscheinlich stärkern Verzögerung nicht gegen die gemachte Annahme. Auch hier ist die Biegung der Kurve stärker ausgeprägt bei den höhern Konzentrationen.

Die Reaktion, die der beim Erwärmen (in der Richtung SP) vor sich gehenden entgegengesetzt ist, bleibt beim Abkühlen zunächst ganz aus. Es ist diese Umwandlung, die nach Willows mehrerer Wochen bedarf, ehe sie, zuerst langsam anfangend, dann schneller verlaufend, schliesslich vollständig zu Ende geht.

Man könnte die Biegung bei SP auch noch in anderer Weise erklären. Macht man die Annahme, dass die Amalgame, auf die sich die Kurven in Fig. 1 beziehen, aus Flüssigkeit + Mischkristallen bestehen, und dass die Zusammensetzung der Mischkristalle sich bei den Temperaturen, die den Punkten S und P entsprechen, sich mit der Temperatur ziemlich schnell ändert, so könnte man die beobachteten Erscheinungen, wenn vielleicht auch nicht ganz ungezwungen, erklären.

Aus obigem ergibt sich nunmehr, welche Bedeutung den Punkten der Kurve A (9·5 Gewichtsprozente) beizulegen ist. Das Amalgam befand sich nach wiederholtem Erwärmen bei 15° nicht nur zum grössern Teile in dem Zustande, der oberhalb der dem Punkte P entsprechenden Temperatur der stabile ist, sondern selbst teilweise in dem Zustande, der oberhalb als der stabile zu betrachten ist.

5. Es liessen sich aus den von Willows mitgeteilten Tatsachen noch andere Schlüsse ziehen. Wir wollen darauf indes nicht weiter eingehen; wir bezweckten nur, nachzuweisen, wie die Erfahrungen des englischen Forschers uns den Weg zeigten in das völlig unbekannte Gebiet. Es lagen also gewisse Andeutungen vor, dass sich in dem Schmelzdiagramm zwei Umwandlungspunkte befinden, und zwar bei etwa 50°, bzw. unterhalb 30°. Ferner, dass bei den Umwandlungen, die bei diesen Temperaturen vor sich gehen, grosse Verzögerungen eintreten können.

Sowohl auf dilatometrischem, wie auf elektromotorischem Wege haben wir das Vorhandensein sowie die Lage dieser Umwandlungstemperaturen festgestellt. Anschliessend an unsere Beobachtungen haben wir sodann das Schmelzdiagramm des Systems $Hg-Zn$ entwickelt. Schliesslich geben sowohl unsere direkten Versuche am 10 gewichtsprozentigen Amalgam, wie auch der ganze Komplex unserer Bestim-

mungen an den Zinkamalgamen eine deutliche Übersicht über das Verhalten des 10 gewichtsprozentigen Amalgams, wie es in der Clarkschen Normalkette zur Verwendung gelangt.

Zweites Kapitel.

A. Die Materialien.

6. Da bekanntlich geringe Verunreinigungen bei der Messung von Potentialdifferenzen eine grosse Rolle spielen können, und das Erreichen des gesteckten Zieles in nahem Zusammenhang mit der Genauigkeit unserer Messungen stehen konnte, haben wir auf die Reindarstellung unserer Materialien viel Zeit verwendet.

Das benutzte Zink war sog. Zink „Kahlbaum" der Firma dieses Namens in Berlin. Fremde Metalle liessen sich in 50 g dieses Materiales nicht nachweisen. Die zylindrischen Stäbe wurden zu Band ausgewalzt und sodann mit Schmirgelpapier, Alkohol und Äther gereinigt. Je nach dem Gebrauch zerschnitt man das Metall in grössere, bzw. kleinere Plättchen.

7. Das Quecksilber wurde zunächst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, sodann nach dem von Hulett angegebenen Verfahren[1]) zweimal im Vakuum destilliert.

8. Unser $ZnSO_4 . 7 H_2O$ war ein sehr reines Handelspräparat, in dem sich Verunreinigungen nicht nachweisen liessen; es reagierte neutral gegen Kongorot.

B. Die Apparate.

9. Die Potentialdifferenzen wurden nach dem Poggendorff-du Bois-Reymondschen Verfahren gemessen. Als Arbeitselement benutzten wir einen grössern Akkumulator, als Normalelemente dieselben Kadmiumnormalelemente, die von Ernst Cohen und L. R. Sinnige bei ihren piezochemischen Studien[2]) zur Verwendung kamen. Dieselben waren sehr konstant; sie wurden mehrmals gegeneinander, sowie gegen ein Clarksches Element gemessen. Sämtliche Normalien befanden sich in einem Thermostaten, der stets auf 25·0° gehalten wurde.

Als E. K. des Westonschen Elementes haben wir den Wert 1·0184 bei 25·0° angenommen.

Auf scharfe Isolierung sämtlicher Leitungen wurde sorgfältigst geachtet. Als Nullinstrument benutzten wir ein nach Julius[3]) erschütte-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).
[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896); Wied. Ann. **56**, 151 (1895).

rungsfrei suspendiertes Spiegelgalvanometer nach Desprez-d'Arsonval. Das Ablesen wurde mittels eines Fernrohres und geteilter Skala ausgeführt. Die Grenze der Genauigkeit der Messungen war 0·004 Millivolt. Als Widerstände kamen zwei Sätze von Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. zur Verwendung, die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht waren.

Zum Einschalten des Arbeitselements benutzten wir den von Ernst Cohen und L. R. Sinnige[1]) beschriebenen automatischen Einschalter.

10. Die Elemente, deren E. K. bestimmt werden sollte, waren über mehrere Thermostaten verteilt. Zwei derselben waren eingerichtet, wie es von Cohen und Sinnige in ihrer soeben zitierten Arbeit ausführlich beschrieben ist. Sie fassten jeder 24 Ketten.

11. Die Temperaturregulierung (ausser bei Nullgrad) erfolgte mittels Toluolregulatoren, bzw. mittels eines elektrischen Regulators, der speziell zu diesem Zweck konstruiert war. Die Schwankungen der Temperatur werden bei jedem Versuch später angegeben werden. Die benutzten Thermometer waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrollierten Normalinstrument (in $^1/_{10}$ Grade geteilt) verglichen worden.

C. Prüfung verschiedener Methoden zur Darstellung der Amalgame.

12. Wie später näher erörtert werden wird, handelte es sich bei unsern Versuchen in erster Linie darum, die Potentialdifferenz zwischen Amalgamen verschiedener Konzentration zu ermitteln. Hier wollen wir zunächst die Darstellung der Amalgame näher besprechen, sowie die Art und Weise, in der die zu untersuchenden Ketten für die Messungen vorbereitet wurden.

Die Darstellung des 10 gewichtsprozentigen Amalgams erfordert unsere besondere Beachtung, da erstens das Studium der Eigenschaften dieser Legierung den Hauptzweck unserer Untersuchung bildete, zweitens aber dieses Amalgam bei den Potentialmessungen als „Normalamalgam" benutzt werden sollte. Speziell in Hinsicht auf die letztere Bestimmung wurde dieses Amalgam nach zwei Methoden dargestellt, und untersuchten wir zunächst die Potentialdifferenz quasi identischer Proben. Zu diesem Zweck benutzten wir den kleinen, in Fig. 2 abgebildeten Apparat, dessen Konstruktion später näher motiviert werden soll. Das Messinggestell ABB trägt zwei Scheiben H und H aus Hartgummi, welche die erforderlichen Öffnungen enthalten, in die sich die zu untersuchenden Ketten einhängen lassen. Diese (jedes Gestell kann deren sechs auf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909).

nehmen) werden gebildet von den Elektrodengefässen $GFIE$, die das zu untersuchende Amalgam enthalten, sowie von einem grössern Gefäss CD, das sich in der Mitte der Hartgummiplatten HH befindet.

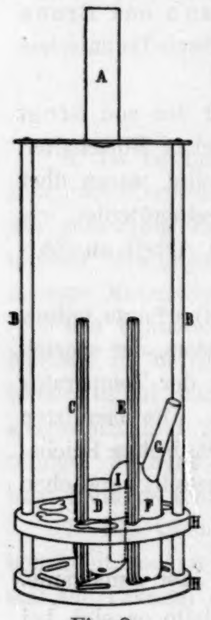


Fig. 2.

Da bei den zunächst zu beschreibenden Messungen das zentrale Gefäss D nur zur Verbindung von je zwei Gefässen, wie $GFIE$ benutzt wurde, die Kapillare C somit nicht zur Verwendung kam, so wollen wir diese ausser Betracht lassen.

In jedes der sechs Elektrodengefässe wurde nun in sogleich zu beschreibender Weise eine kleine Menge (für jedes Gefäss frisch bereitet) Amalgam gegeben, nachdem zuvor ein Platindraht durch die Kapillare E in das Elektrodengefäss gebracht war. Befand sich das Amalgam an Ort und Stelle, so wurde durch das Röhrchen G eine geringe Menge festen Zinksulfats darauf geschüttet. Der ganze Raum F wurde dann ferner mit einer bei 25° gesättigten Lösung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ angefüllt. Dabei wurde das Heberrohr I mit dem Finger geschlossen, und man manipulierte das Ganze in der Weise, dass auch I und G völlig mit der Lösung gefüllt wurden. Sodann schiebt man über G ein kurzes Stück Gummischlauch, das mittels eines darin passenden Glasstäbchens an der noch offenen Seite abgeschlossen wird.

In das zentrale Gefäss D gibt man festes Zinksulfat, sowie gesättigte Lösung und taucht die Heberröhrchen I der Elektrodengefässe in dieselbe ein. Nachdem der ganze Apparat so vorbereitet ist, hängt man ihn in einen Ölthermostaten und sorgt dafür, dass sämtliche Ketten völlig eingetaucht sind. Der betreffende Thermostat ist bereits früher[1]) ausführlich beschrieben worden. Seine Temperatur hielten wir auf 25·0°. Die Platindrähte der Pole unserer Ketten liessen sich mittels der Quecksilbernäpfe des Thermostaten in die Kompensationsschaltung bringen. Wir arbeiteten mit zwei der in Fig. 2 abgebildeten Apparaten, also mit 12 Ketten, die wir mit den Nummern 1, 2, . . . 12 bezeichnen wollen.

Die Amalgame der Elektrodengefässe 7, 8, 9, 10, 11 und 12 wurden nach dem beim Herrichten von Clarkschen Elementen gebräuchlichen Verfahren dargestellt: in jedes der Elektrodengefässe wurde eine geringe Menge Quecksilber genau eingewogen. Man bringt das Gefäss in ein Ölbad, das einen Rührer, sowie ein Thermometer enthält. Unter lang-

---

[1]) Ernst Cohen u. L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

samem Erwärmen des Öls bringt man in das Quecksilber eine genau gewogene Menge reinsten Zinks. Unter vorsichtigem Schütteln lässt man die Temperatur auf etwa 130° steigen und hält die Gefässe auf dieser Temperatur, bis sich das Zink völlig aufgelöst hat.

Das Amalgam der Elektroden 1, 2, 3, 4, 5 und 6 wurde nach dem Verfahren dargestellt, das Hulett und de Lury bei schwachkonzentrierten Kadmiumamalgamen, Ernst Cohen und Sinnige auch bei dem 12prozentigen Kadmiumamalgam angewandt haben. Zu diesem Zweck gibt man in das betreffende Elektrodengefäss eine gewogene Menge Quecksilber und überdeckt dieselbe mit einer Schicht ausgekochten Wassers. Sodann füllt man eine gewogene Menge Zink in kleinen Blättchen ein. Mittels des kleinen von Cohen und Sinnige beschriebenen Apparates[1]) schaltet man das Ganze in eine Hochspannungsleitung, nachdem in das Wasser eine kleine Platinspirale gehängt worden ist. Das Quecksilber wird mit dem negativen, die Spirale mit dem positiven Pole der Leitung verbunden. Das Zink löst sich in dem Quecksilber auf, und zwar ohne dass Oxydation eintreten könnte, da die Bildung des Amalgams in einer reinen Wasserstoffatmosphäre stattfindet.

Das in dieser Weise hergestellte Amalgam besitzt eine völlig glänzende Oberfläche.

13. Um nun die Potentialunterschiede zwischen sechs derartigen, quasi identischen Amalgamelektroden zu ermitteln, verfuhren wir folgendermassen: Es sei die Potentialdifferenz zwischen einer dieser Elektroden (a), die wir ganz beliebig als „Normalpol" wählen, und den fünf übrigen Elektroden $p, q, r, s,$ bzw. t. Summieren wir diese Differenzen und dividieren die Summe durch 6, so gibt der Wert:

$$\frac{p+q+r+s+t}{6}$$

die Potentialdifferenz zwischen einer fiktiven Elektrode (mit mittlerm Potential) und unserer Elektrode a. In dieser Weise wird die Potentialdifferenz

$$\text{für } a \text{ gleich} \quad -\frac{p+q+r+s+t}{6};$$

$$\text{für } b \text{ gleich} \quad p-\frac{p+q+r+s+t}{6};$$

$$\text{für } c \text{ gleich} \quad q-\frac{p+q+r+s+t}{6} \quad \text{usw.}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Die Tabelle 1[1]) enthält die Potentialdifferenzen der auf elektrischem Wege hergestellten Amalgame, Tabelle 2 die der Amalgame, welche durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten wurden.

Tabelle 1.

E. K. in 0·00001 Volt. Die Tabelle enthält die Abweichungen der quasi identischen, nach der elektrischen Methode dargestellten 10 gew.-%igen Amalgame gegen eine fiktive Elektrode von mittlerm Potential.

Das Mittel ist berechnet aus den Messungen an den Elektroden 1, 2, 3, 4 und 6.

Temperatur 25 ± 0,1°.

Zeit	1	2	3	4	6	5
17. Mai a. m.	1·0	— 2·5	1·0	— 1·0	1·0	— 8·0
17. „ p. m.	1·0	— 2·0	0·0	0·0	1·0	— 5·0
18. „ a. m.	1·0	1·0	0·5	— 1·0	— 1·0	—
18. „ p. m.	0·5	— 2·0	2·0	0·0	0·0	— 5·0
19. „ a. m.	0·5	0·5	— 0·5	— 0·5	0·0	— 4·0
19. „ p. m.	0·5	0·5	0·0	— 0·5	— 0·5	— 3·0
20. „ a. m.	0·5	0·0	0·0	— 0·5	— 0·5	— 3·0
20. „ p. m.	1·0	1·0	0·0	— 1·0	— 1·0	— 3·7
21. „ a. m.	1·0	0·0	0·0	— 0·5	— 0·5	— 3·0
21. „ p. m.	1·0	0·0	0·0	— 0·5	— 0·5	— 2·5
23. „ a. m.	0·5	0·5	0·5	— 1·0	— 0·5	— 1·0
23. „ p. m.	0·5	0·0	0·0	— 0·5	0·0	— 0·5
24. „ a. m.	—	0·0	0·5	— 1·0	— 0·5	— 0·5

Tabelle 2.

E. K. in 0·00001 Volt. Die Tabelle enthält die Abweichungen der quasi identischen, durch direktes Zusammenschmelzen dargestellten 10 gew.-%igen Amalgame, gegen eine fiktive Elektrode von mittlerm Potential.

Temperatur 25 ± 0·1°.

Zeit	7	8	9	10	11	12
22. Mai p. m.	— 2·5	2·5	5·5	— 0·5	— 2·5	— 2·0
23. „ a. m.	2·0	3·5	— 2·0	— 2·0	— 0·5	— 1·0
23. „ p. m.	1·5	1·5	— 0·5	— 1.0	0·0	— 1·0
24. „ a. m.	1·0	0·5	— 0·5	— 1·0	— 0·5	— 0·5
24. „ p. m.	0·0	1·0	0·5	2·5	— 2·0	— 2·0
25. „ a. m.	1·0	2·0	1·0	— 1·0	— 1·5	— 1·0
25. „ p. m.	1·0	2·0	0·5	— 1·5	— 0·5	— 1·0
26. „ a. m.	1·5	1·5	0·5	— 1·5	— 0·5	— 0·5
26. „ p. m.	1·5	1·5	0·0	— 2·5	0·0	— 1·0
27. „ a. m.	2·0	1·5	1·0	— 2·5	— 0·5	— 0·5
27. „ a. m.	1·5	1·5	0·0	— 1·5	— 0·5	— 0·5
27. „ p. m.	2·0	2·0	0·5	— 3·0	— 0·5	— 1·0
28. „ a. m.	2·0	1·5	0·0	— 2·5	0·0	— 0·5
28. „ p. m.	1·5	1·0	0·0	— 2·5	0·0	— 0·5

---

[1]) Elektrode 5 ist durch ein Versehen mit einer Zinksulfatlösung in Berührung gekommen, in der Merkurosulfat suspendiert war. Die Lösung wurde sofort

14. Aus diesen Tabellen lässt sich ersehen:

1. Dass die grösste Abweichung gegen das Mittel 0·03 Millivolt beträgt, wenn man die Ablesungen der ersten Tage ausser Betracht lässt. Im allgemeinen sind die Abweichungen nicht grösser als 0·015 bis 0·020 Millivolt.

2. Es ist eine gewisse Konstanz in den Werten für jede Elektrode vorhanden. Die Abweichungen sind somit nicht allein auf Rechnung von Messfehlern oder von zufälligen Störungen zu bringen.

3. Die elektrisch hergestellten Elektroden stimmen untereinander etwas besser überein als die andern. Nach drei Tagen kamen bei den erstgenannten keine Abweichungen mehr vor, die 0·010 Millivolt überschritten.

Es war indes nicht unser Zweck, diese geringen Abweichungen und ihre Ursachen näher zu studieren. Wir beabsichtigten nur, die Genauigkeit festzustellen, die sich bei unserer Arbeit erreichen liess, und zu ermitteln, wie gross eine Abweichung in der E.K. eines 10 gew.-%igen Amalgams wohl sein müsste, um sie nicht mehr auf Rechnung des Zufalls bei der Herstellung, bzw. Messung schreiben zu können.

Wir kamen somit zu dem Resultat, dass, falls ein Amalgam eine bleibende Abweichung zeigte, die grösser war als 0·03 Millivolt, sie dem veränderten Zustande im Amalgam zuzuschreiben war, und dass ferner in den Elementen, die einen „Normalpol" von 10 Gew.-% Amalgam enthielten, Abweichungen, grösser als 0·03 Millivolt, ihre Ursache in einer Veränderung des andern Poles finden mussten. Übrigens weisen die spätern Messungen darauf hin, dass die mittlern Abweichungen des 10 gew.-%igen Amalgams viel geringer sind, als der hier genannte Grenzwert von 0·03 Millivolt. In Tabelle 3 haben wir ausserdem noch die Abweichungen zusammengefasst, die die in derselben Weise gegeneinander gemessenen Elektroden 3, 5, 11 und 12 von dem Mittelwerte aufweisen, d. h. also die Potentialdifferenz zwischen zwei nach der elektrischen Methode, bzw. durch direktes Zusammenschmelzen hergestellten Amalgamen.

---

entfernt, man spülte dann mehrmals mit reiner Zinksulfatlösung nach und füllte das Gefäss damit an. Die für diese Elektrode gefundenen Werte (letzte Kolumne der Tabelle 1), die gleichfalls auf das Mittel von 1, 2, 3, 4 und 6 bezogen sind, liefern eine hübsche Illustration zu der Tatsache, dass das aus dem Merkurosulfat auf das Amalgam niedergegangene Quecksilber nur sehr langsam in die Masse hineindiffundiert.

Tabelle 3.

E. K. in 0·00001 Volt. Die Tabelle enthält die Abweichungen von quasi identischen 10 gew.-%igen Amalgamen gegen eine fiktive Elektrode von mittlerm Potential. Zwei der Amalgame sind nach dem elektrischen Verfahren, zwei durch direktes Zusammenschmelzen hergestellt.

Temperatur 25 ± 0·1°.

Zeit	Elektrisch dargestellt		Durch Zusammenschmelzen dargestellt	
	3	5	11	12
4. Juni a. m.	— 0·5	1·0	1·0	— 2·0
4. „ a. m.	0·5	0·5	0·5	— 1·0
4. „ p. m.	0·0	0·5	1·0	— 1·5
5. „ a. m.	0·0	0·0	2·0	— 2·0
5. „ p. m.	— 0·5	1·0	0·5	— 1·0

15. Aus diesen Zahlen ergibt sich wohl zur Genüge, dass die beiden Darstellungsmethoden nicht zu grössern Unterschieden führen, als die nach dem nämlichen Verfahren bereiteten Amalgame untereinander aufweisen. Es war somit kein Grund vorhanden, das elektrische Verfahren weiter zu benutzen, da dies ausserdem bei der Herstellung des 10 gewichtsprozentigen Amalgams einen Nachteil besitzt. Das Quecksilber—Zinkgemisch wird nämlich bei diesem Verfahren nicht höher als 100 Grad erhitzt, und da der Schmelzpunkt dieses Amalgams etwas höher liegt, wird das Zink nur schwerlich quantitativ in Lösung gehen. Infolgedessen hat man nicht die volle Sicherheit, dass das Gleichgewicht erreicht wird, und zwar speziell für den Fall, wenn der stabile Zustand des Amalgams ein anderer sein sollte als Koexistenz von flüssiger Metallphase und reinem Zink.

16. Auf Grund der soeben beschriebenen Erfahrungen wurde denn auch ein grösserer Vorrat des 10 gewichtsprozentigen Amalgams folgenderweise bereitet: In einem geräumigen Glasrohr wurde etwa ein Kilo Quecksilber genau abgewogen; sodann setzte man die nötige, berechnete Menge Zink zu. Man taucht das Rohr in ein Ölbad, das ein Thermometer und einen Rührer enthält. In das Metallgemisch wurde ebenfalls ein Glasrührer eingesetzt. Man erhitzt das Ölbad auf etwa 130° und hält es auf dieser Temperatur, bis sich das Zink (unter fortwährendem Rühren) völlig gelöst hat. Einen Teil des warmen Amalgams brachte man nunmehr in ein schmäleres Rohr, dem man dann später, in näher zu beschreibender Weise die kleinern Mengen entnahm, die zum Füllen der Ketten benutzt wurden. Hier möchten wir nachdrücklich betonen, dass stets, wenn das 10 gewichtsprozentige Amalgam erwärmt werden musste, es sich in einem ziemlich langen

Glasrohr befand, das in das oben beschriebene Ölbad (mit Rührer und Thermometer) eingehängt wurde. Wird nämlich das Amalgam, ohne weitere Kontrolle der Temperatur in einem offenen Schälchen der freien Flamme ausgesetzt, bis es ganz flüssig geworden ist, so können sich grössere Mengen des Quecksilbers verflüchtigen, wie wir in mehrern Vorversuchen fanden. Für unsere Zwecke war es dagegen von grosser Bedeutung, das „Normalamalgam“ seine Konzentration unverändert beibehalten zu lassen. Die Darstellungsmethode der Amalgame, die weniger Zink enthielten, als das 10gewichtsprozentige, war ganz dieselbe, wie die soeben beschriebene. Auch das 20gewichtsprozentige Amalgam liess sich noch in dieser Weise darstellen. Dabei wurde aber das Ölbad mit hochsiedendem Zylinderöl gefüllt.

Das 30gewichtsprozentige Amalgam, sowie die Amalgame höherer Konzentration lassen sich indes nicht im offenen Rohr darstellen. Versucht man es dennoch, in dieser Weise zu tun, so verdampfen grössere Mengen Quecksilber. Deshalb verfuhren wir folgenderweise: Das Rohr, welches die genau abgewogenen Mengen Quecksilber und Zink enthielt, wurde kapillar ausgezogen. Die Kapillare soll dickwandig sein. Sodann wurde das Rohr evakuiert und zugeschmolzen. Man bringt es nunmehr in ein (rundes) eisernes Luftbad mit dreifachem Luftmantel. Das Ganze ist mittels einer Asbestbekleidung isoliert. Der Boden ist einfach und nicht bekleidet. In dem Luftbade wird das Glasrohr in horizontaler Lage aufgehängt. Mittels eines den Deckel des Bades durchsetzenden Kupferdrahtes liess sich das Glasrohr an einer Seite auf und ab bewegen, so dass das Metallgemisch stark durcheinander geschüttelt wurde. Ein Thermometer, das bis in das Innere des Bades ging, gestattete die genaue Temperaturbestimmung, während man durch Glimmerfensterchen hindurch beobachten konnte, ob das Zink sich völlig gelöst hatte.

Dieses Verfahren lieferte für das 30gewichtsprozentige Amalgam gute Resultate. Da aber nach dem Schmelzen sich eine dünne Oxydhaut gebildet hatte, füllten wir das Rohr nach dem Evakuieren mit reinem Kohlendioxyd und wiederholten diese Manipulationen einige Male. Auch jetzt war eine schwache Oxydation eingetreten; wir entfernten deshalb fortan die Oxydhaut stets, wenn sie sich gebildet hatte. Auch das 40gewichtsprozentige Amalgam liess sich in dem beschriebenen Luftbad darstellen. Da es aber schon ziemlich schwer war, die Temperatur (etwa 300°) genügend lange so hoch zu halten, schlugen wir bei der Darstellung der höher konzentrierten Amalgame einen andern Weg ein.

Das Metallgemisch wurde wie früher in ein Rohr (aus schwer schmelzbarem Glase) eingeschmolzen, nachdem das Rohr mit reinem Kohlendioxyd gefüllt war. Sodann steckten wir das Glasrohr in eine Eisenröhre (R^2 in Fig. 3), deren innerer Durchmesser etwa zweimal so gross war, als der äussere Durchmesser des Glasrohres. Der freibleibende Raum wurde nunmehr mit einem Gemische von Magnesiumoxyd und Kaolin angefüllt. Dieses Gemisch wurde mittels eines Glas-

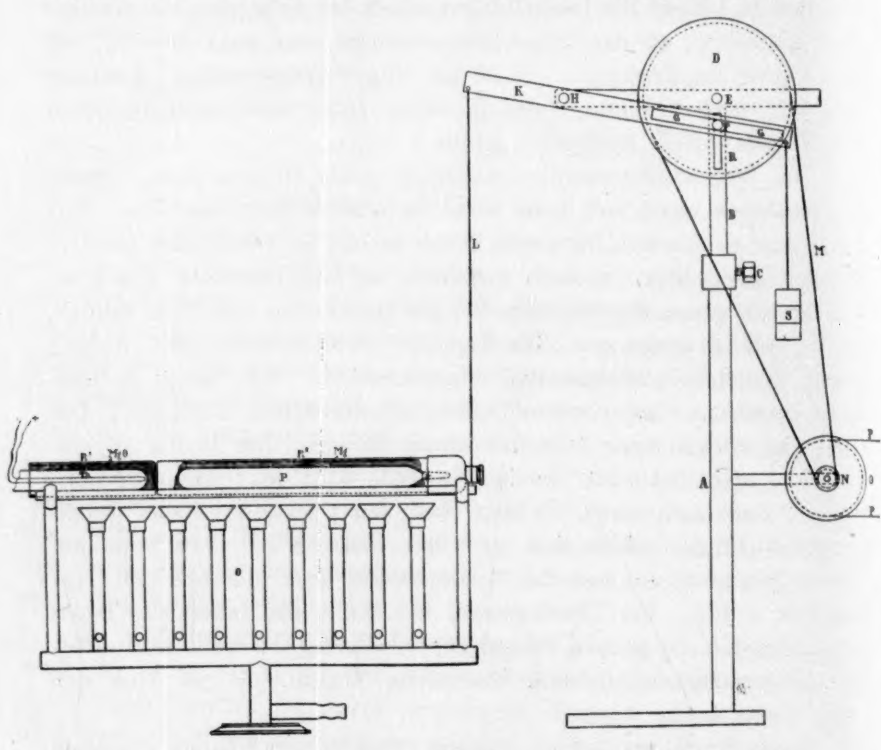


Fig. 3.

rohres, dass das erste Glasrohr umgab, fest angestampft. Das eiserne Rohr wird an seinem offenen Ende zugeschraubt. Sodann legt man es in einen Gasofen (vgl. Fig. 3). Das Ende, an dem sich der Kupferdraht L befindet, liegt etwas tiefer als das andere. L wird nun mittels der in der Figur gezeichneten Vorrichtung in auf und ab gehende Bewegung gebracht. Der Antrieb fand mittels eines Heissluftmotors statt.

Am andern Ende des Ofens befindet sich ein zweites, eisernes Rohr R^1; in demselben liegt ein Glasrohr, das ebenfalls von dem Magnesiumoxyd-Kaolingemisch umgeben ist. In das Glarohr steckt man ein

Thermoelement *Th*, dessen Leitungsdrähte an ein empfindliches, für die Temperatur geeichtes Voltmeter angeschlossen werden.

Man erhitzt R^2 etwa 20° oberhalb des (von Puschin) angegebenen Schmelzpunktes des betreffenden Amalgams und hält es während 20 bis 30 Minuten auf dieser Temperatur. Sodann wird das Erhitzen unterbrochen. Kurze Zeit darauf hängt man R^2 mittels des Kupferdrahtes in senkrechter Stellung auf. In dieser Weise erreicht man eine sehr langsame Abkühlung des Amalgams. Wir schlugen diesen Weg ein aus folgenden Gründen: Feste Amalgame befinden sich häufig in einem schlecht definierten Zustand; um diese Schwierigkeit zu umgehen, schien vorsichtiges Kühlen der angezeigte Weg. Die inzwischen erschienene Publikation von F. E. Smith[1]) über das Verhalten der Kadmiumamalgame bestätigte die Richtigkeit dieser Auffassung aufs schlagendste. Aus Smiths Beobachtungen ergibt sich nämlich, dass die von ihm an den langsam gekühlten Amalgamen erhaltenen Zahlenwerte der E.K. in guter Übereinstimmung sind mit den von Bijl auch dilatometrisch ermittelten Kurven. Die schnellgekühlten dagegen weichen stark ab.

Dass wir das Rohr während des Abkühlens in senkrechter Stellung hielten, hatte den Zweck, die dünne, stets vorhandene Oxydhaut später bequem entfernen zu können. Da sie auf der flüssigen Masse schwimmt, häufte sich das Oxyd in der senkrecht gestellten Röhre über dem Amalgam an. Indem wir nach dem Kühlen das Rohr entzweibrachen, erhielten wir eine glänzende Stange, deren Oberfläche etwas verunreinigt war. Betrachtet man diese Stangen auf dem Bruche, so erhält man den Eindruck, dass sie sehr homogen sind. Dass diese wenn auch oberflächliche Beurteilung einen gewissen Wert hatte, leuchtet ein, wenn man überlegt, dass zur Herstellung der hochkonzentrierten Amalgame (z. B. oberhalb 90 Gewichtsprozent) eine sehr grosse Menge Zinkplättchen mit einem Tropfen Quecksilber zu einer „einheitlichen“ Masse zusammengeschmolzen war. In den einzelnen Fällen, in denen die Temperatur zuerst nicht hoch genug gestiegen war, war es denn auch ein leichtes, nach dem Abkühlen sofort zu sehen, dass völliges Schmelzen nicht stattgefunden hatte. Man könnte vielleicht den Einwurf machen, dass infolge der senkrechten Aufstellung des Rohres beim Abkühlen ungleich konzentrierte Schichten im Amalgam auftreten könnten, indem die zuerst sich abscheidende, zinkreichere, feste Phase auf der noch flüssigen Masse schwimmen würde. Es scheint aber, dass es beim Abkühlen zinkreicher Amalgame nicht so sehr diese

[1]) National physical Laboratory. Collected Researches **6**, 137 (1910); auch Phil. Magaz. (6) **19**, 250 (1910).

Erscheinung ist, die störend wirkt. Smith hat mit einem 16gewichtsprozentigen Kadmiumamalgam einen Versuch ausgeführt, in dem er die Potentialdifferenz bestimmte zwischen den beiden Enden einer in der beschriebenen Weise abgekühlten Stange. Aus diesem Versuch schliesst er mit Recht, „that the large differences observed between the chilled and the slowly cooled amalgams are not due to such local differences of concentration as have been indicated". Nach Smiths Versuchen ist Hauptsache langsames Abkühlen und unsere Versuche bestätigen dieses Ergebnis vollkommen. Auch wir haben, wie unten mitgeteilt werden wird, die Abweichungen konstatieren können, die beim schnellen Abkühlen eintreten. Anderseits aber fanden wir stets eine gute Übereinstimmung bei Ketten, die langsam gekühlte, gleichkonzentrierte Amalgame enthielten, selbst in dem fast stets vorkommenden Falle, dass die Amalgammengen, die als Elektroden verwandt wurden, verschiedenen Stellen der Amalgamstangen entnommen wurden.

D. Die Amalgamketten.

17. Diese hatten die bekannte H-Form. Die Platindrähte gingen durch Glaskapillaren in das Elektrodengefäss und waren nicht eingeschmolzen. Das 10gewichtsprozentige Amalgam, das als „Normalpol" benutzt wurde, und das wir uns, wie bereits mitgeteilt wurde, in grössern Mengen vorrätig hielten, wurde im Ölbad verflüssigt und sodann mittels einer Pipette in das Elektrodengefäss gegeben. Die sich bildende Oxydhaut wurde mittels eines Baumwollbausches entfernt.

18. Um ferner völlige Sicherheit zu haben, dass das „Normalamalgam" in allen Ketten dasselbe war (wir wussten ja nicht von vornherein, welche Komplikationen auftreten könnten), entnahmen wir während des Beschickens der zu untersuchenden Ketten dem 10 gewichtsprozentigen Amalgam Proben, die in den linken Schenkel spezieller, dafür reservierter Gefässe gegeben wurden, deren zweiter Schenkel das nämliche Amalgam enthält, das aber bereits am Anfang des Füllens dem Vorrate entnommen war. So war z. B. der eine Schenkel der Kette *41*, die in den später zu erörternden Tabellen angeführt ist, gleichzeitig mit den zuerst beschickten Elementen *1*, *2* usw. gefüllt; der andere Schenkel enthielt eine Probe des Amalgams, die nach dem Füllen der Kette *58* (der letzten einer ersten Serie) dem Vorrate entnommen war[1]).

[1]) Es wäre nicht ausgeschlossen, dass das Unterbleiben dieser Massnahme der Grund war für die eigentümlichen Erscheinungen, die sich bei Bijls elektromotorischen Messungen zeigten; er fand nämlich einen Polwechsel bei Konzentrationen, wo er nach den von ihm selbst erhaltenen Kurven nicht vorkommen sollte.

19. In den linken Schenkel unserer H-förmigen Elemente gaben wir geringe Mengen der betreffenden höher konzentrierten Amalgame, die dann den zweiten Pol bildeten. Beim 20- und 30gewichtsprozentigen Amalgam liess sich dies noch in derselben Weise ausführen, wie beim 10gewichtsprozentigen beschrieben wurde. Die linken Schenkel der Elemente wurden zu diesem Zwecke zunächst in warmem Wasser vorgewärmt. Das 40gewichtsprozentige Amalgam wurde erst auf freier Flamme angewärmt, während das Rohr, in dem sich das Amalgam befand, von einem Asbestmantel geschützt wurde. In dieser Weise füllten wir die Ketten *7* und *8*. Während wir diese Manipulationen ausführten, fing indes das Amalgam zu sieden an, so dass etwas Quecksilber verdampfte. Mit grosser Mühe gelang es indes, auch zwei Ketten (*9* und *10*) in dieser Weise mit dem 50prozentigen Amalgam zu beschicken. Dabei sorgten wir indes dafür, dass das Amalgam nicht zu stark erhitzt wurde.

20. Da es indes nicht gelang, die höher konzentrierten Amalgame im allgemeinen so einzufüllen, so verfuhren wir mit denen, die mehr als 30 Gewichtsprozent Zink enthielten, in etwas anderer Weise. Nach Th. W. Richards und Lewis[1]) zeigen feste Metalle im fein verteilten Zustande ein sehr konstantes Potential. Da sich nun herausstellte, dass unsere höher konzentrierten Amalgame sich im (Porzellan-)Mörser pulvern liessen, benutzten wir dieselben in dieser Form. Bemerkenswert ist, dass selbst das 98gewichtsprozentige Amalgam sich in dieser Weise bearbeiten lässt, während reines Zink sich nicht pulvern lässt. Die gepulverten Amalgame brachten wir nunmehr in die Elemente, nachdem wir den Platindraht, der die Zuleitung bildete, einige Male spiralförmig aufgerollt hatten, um eine innigere Berührung mit dem Metallpulver zu erzielen.

Wie bereits oben betont wurde, füllten wir alle Elemente (ausser den Ketten *7*, *8*, *9*, *10*), die Amalgame enthielten, deren Konzentration höher als 30 Gewichtsprozente war, mit gepulvertem Material. Das Pulver wurde in den meisten Fällen für mehrere Elemente (die mit Amalgam derselben Konzentration beschickt werden sollten) verschiedenen Stellen ein und derselben Stange entnommen. Es wird sich später zeigen, dass diese Art und Weise des Arbeitens befriedigende Resultate lieferte. Wir werden auch noch die Gelegenheit finden, die Frage zu erörtern, ob die gefundenen Werte der E. K. durch das Pulvern beeinflusst sein können.

21. Nachdem die beiden Schenkel der betreffenden Ketten mit den Amalgamen beschickt waren, wurden die Gefässe weiter mit einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 1 (1899).

Zinksulfatlösung angefüllt, die wir in grösserer Menge vorrätig hielten. Sie war durch Auflösen von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in etwas mehr als seinem Eigengewicht Wassers hergestellt worden.

Sodann wurden die beiden Schenkel der Elemente vor dem Gebläse kapillar ausgezogen und nach dem Abkühlen zugeschmolzen. Schliesslich wurden dann noch die Öffnungen der Kapillaren, die die Platindrähte enthielten, mittels Cailletetlacks verschlossen. Die fertigen Elemente werden in einem Messinggestell im Thermostaten aufgehängt.

22. Nachdem unsere Untersuchungen abgeschlossen waren, haben wir den Zinkgehalt derjenigen Amalgame, deren Konzentration für das Zink—Quecksilberdiagramm wichtig war, auf analytischem Wege genauer bestimmt.

Zunächst versuchten wir, den Weg einzuschlagen, den Kerp und Böttger[1]) sowie Ernst Cohen und Katsuji Inouye[2]) angegeben haben, als sie die flüssige Phase gewisser Zinkamalgame analysierten. Es stellte sich indes heraus, dass dieses Verfahren (Auflösen des Zinks in konzentrierter Salzsäure und darauffolgendem Wägen des zurückbleibenden Quecksilbers) bei den zinkreichern Amalgamen nicht brauchbar ist. Bei den höher konzentrierten Amalgamen bilden sich infolge der Verwendung grösserer Säuremengen und durch das erforderliche langdauernde Erwärmen (unlösliches) Kalomel neben (löslichem) Sublimat.

23. Wir schlugen den folgenden Weg ein: Das Amalgam wird in einem kleinen Becherglase auf dem Wasserbad so lange mit konzentrierter Salzsäure behandelt, bis das Zink völlig in Lösung gegangen ist. Man belässt das Glas auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sowie die überschüssige Säure abgedampft sind. Der Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt. Man filtriert und wäscht das Filter und seinen Inhalt (Quecksilber + etwas Kalomel) nach, bis sich im Filtrat Salzsäure nicht mehr nachweisen lässt. Das Filtrat, das jetzt Zink als Zinkchlorid sowie etwas Quecksilber als Sublimat enthält, wird nunmehr nach Treadwells Vorschrift[3]) mit Natriumcarbonat präzipitiert. Das Zinkcarbonat filtriert man in einen Neubauerschen Tiegel, wäscht und glüht im elektrischen Tiegelöfchen. Es wird ziemlich stark erhitzt, um sämtliches Quecksilbersalz zu verjagen. Die Resultate waren ziemlich befriedigend. So wurde in einem speziell zur Kontrolle dargestellten Gemenge 100·2% des eingewogenen Zinks wiedergefunden, während ein zweiter Versuch 100·15% ergab. Bei den definitiven Bestimmungen betrug die Abweichung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 54 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 625 (1910); Chem. Weekblad **6**, 921 (1909).

[3]) Quantitative Analyse. Leipzig und Wien 1907. S. 108.

zwischen zwei Doppelanalysen im Maximum 0·3%. Für unsere Zwecke genügte diese Genauigkeit.

In mehrern Fällen wurden die Amalgame analysiert, nachdem sie in den Elementen benutzt waren.

Die ausgeführten Analysen stimmten stets für verschiedene Elemente, die Amalgame derselben Konzentration enthielten, gut überein; so ergab z. B. die Zinkbestimmung des höher konzentrierten Amalgams der Kette *9* als Resultat 49·9%; für das entsprechende Amalgam der Kette *30* fanden wir 50·1%. Übrigens stellte sich in den meisten Fällen heraus, dass das untersuchte Amalgam die Zusammensetzung hatte, die seiner Darstellung entsprach. Wir geben in der Tabelle 4 die Analysenzahlen der Amalgame, deren Zinkgehalt für unsere weitern Ausführungen von spezieller Bedeutung ist.

Tabelle 4.

Gewichtsprozente Zink nach der Darstellung	Gewichtsprozente Zink analytisch bestimmt
98	98·2
48	47·3
42	42·1
40 { Ketten *27, 28, 47*	41·2
50 (Kette *30*)	50·1
50 (Kette *9*)	49·9

24. Zu dieser Tabelle möchten wir noch folgendes bemerken: Die Abweichung beim 40gewichtsprozentigen Amalgam in den Ketten *27*, *28* und *47* ist der bereits oben (als von der Darstellung der Elemente *7* und *8* die Rede war, vgl. S. 455) erörterten Tatsache zuzuschreiben, dass das Quecksilber ins Sieden geriet. Die Abweichung beim 48gewichtsprozentigen Amalgam beträgt 0·7%, Den Grund hierfür haben wir nicht finden können. Er scheint uns, nicht in der Darstellungsweise gesucht werden zu müssen. Ferner möchten wir konstatieren, da dies im Zusammenhang mit dem Nachstehenden von Wichtigkeit ist, dass die Übereinstimmung der Amalgame in den Ketten *9* und *30* innerhalb der Versuchsfehler liegt. Wir werden ferner von jetzt an bei der Besprechung der verschiedenen Ketten stets den Prozentsatz an Zink des Amalgams des linken Schenkels anführen. Da indes unsere definitiven Diagramme die Konzentrationen in Atomprozenten geben werden, so wollen wir stets mit Atomprozenten rechnen. Wir machen indes eine Ausnahme bei dem **10gewichtsprozentigen Amalgam, das wir einfach als das 10%-Amalgam andeuten werden.** Zur bequemern Übersicht für den Leser geben wir in der Tabelle 5 eine Übersicht

über die weiterhin in Betracht kommenden Konzentrationen sowohl in Atomprozenten wie in Gewichtsprozenten.

Tabelle 5.

Gewichtsprozente Zink	Atomprozente Zink[1])	Gewichtsprozente Zink	Atomprozente Zink[1])
2·5	7·3	50·1	75·4
3·5	10·0	60·0	82·1
10·0	25·4	70·0	87·7
20·0	43·3	80·0	92·5
30·0	56·7	90·0	96·5
41·2	68·2	95·0	98·3
42·1	69·0	98·2	99·4
47·3	73·3		

Drittes Kapitel.

Der Umwandlungspunkt bei 42·9°.

25. Das tatsächliche Vorhandensein dieses Umwandlungspunktes beim 10prozentigen Amalgam haben wir zunächst auf dilatometrischem Wege nachgewiesen. Das Amalgam wurde im Dilatometer selbst hergestellt. In einem solchen von der bekannten Form gelang dies nicht, da es nicht möglich ist, das Quecksilber genügend mit den Zinkblättchen in Berührung zu bringen während des Erwärmens. Mit einem Dilatometer von der in Fig. 4 abgebildeten Form gelangten wir bequem zum Ziel. Das Gefäss D (ohne Kapillare) wurde mit gewogenen Mengen Quecksilber und Zink gefüllt und im Ölbade auf 130° erwärmt. Durch Hin- und Herbewegen des Gefässes gelingt es leicht, die Materialien stark durcheinander zu schütteln.

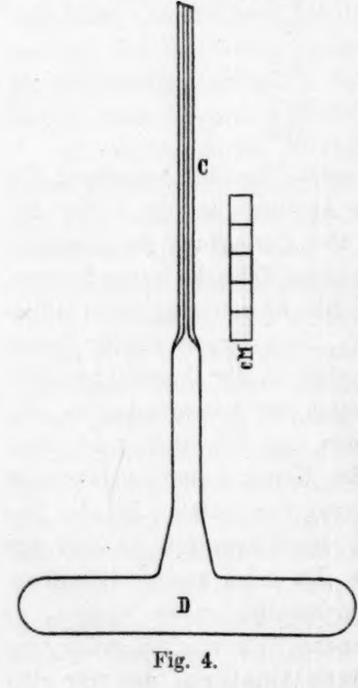


Fig. 4.

Als Füllflüssigkeit benutzten wir Paraffinöl; dasselbe wurde während einiger Stunden mit 10 %igem Amalgam erhitzt. Sodann erfolgte das Füllen des Apparates in bekannter Weise. Wir arbeiteten mit zwei Dilatometern (Nr. 1 und 2); eine störende Gasentwicklung trat niemals ein.

[1]) $Zn = 65·37$; $Hg = 200·0$.

26. Das Dilatometer 1 wurde nun zunächst auf 40° erwärmt, sodann auf 50° usw.; dabei wurde jedesmal die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant gehalten, um festzustellen, ob eine Nachsteigung, resp. ein nachträgliches Fallen eintrat. Wir bemerkten erst bei 70° eine Nachsteigung. Tabelle 6 zeigt den Gang der Ölsäule.

Tabelle 6.

Temperatur 70°.

Zeit in Minuten	Stand der Ölsäule in mm
10	394·0
55	450·0
270	452·0

Nun wurde auf 80° erwärmt, um festzustellen, ob auch jetzt eine Nachsteigung eintreten würde. Dies war nicht der Fall, wie Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Temperatur 80°.

Zeit in Minuten	Stand der Ölsäure in mm
6	584·0
240	582·0

Beim Erwärmen auf 70° hatte somit irgend welche Umwandlung stattgefunden, die beim Erwärmen auf 80° nicht fortschritt. Die Temperatur wurde nunmehr auf 60° gebracht und konstant gehalten.

Tabelle 8.

Temperatur 60°.

Zeit in Minuten	Stand der Ölsäule in mm
6	308·5
30	310·0
50	311·0

Die bei 70° stattfindende Umwandlung verläuft also bei 60° nicht in umgekehrter Richtung, so dass die vermutlich vorhandene Umwandlungstemperatur noch unterhalb 60° liegen muss. Dies wunderte uns keineswegs im Zusammenhang mit den Tatsachen, die im ersten Kapitel mitgeteilt wurden.

Wir überliessen das Dilatometer während etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst und erwärmten dann auf 60°. Es fand eine Nachsteigung statt: die Umwandlung war somit bei Zimmertemperatur rückgängig geworden.

Als die Umwandlung bei 60° zu Ende gekommen war, trat eine Nachsteigung bei 70° nicht mehr ein. Da nun beim Abkühlen auf 50° ein nachträgliches Fallen der Füllflüssigkeit nicht eintrat, so können

wir schliessen, dass auch diese Temperatur noch oberhalb der Umwandlungstemperatur liegt.

Nachdem das Dilatometer während der Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde ein derartiger Zyklus ausgeführt: bei 50° beobachteten wir eine Nachsteigung, bei 60° dagegen Stillstand. Bei 40° trat ein nachträgliches Fallen ein, wie Tabelle 9 zeigt[1]).

Tabelle 9.

Temperatur 40°.

Zeit in Stunden	Zeit in Minuten	Stand der Ölsäule in mm
0	15	347·9
11	55	324·0
13	40	317·5
24	25	282·0
37	25	263·2
63	25	259·2
83	25	258·6

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also zwischen 40 und 50°. In dieser Weise fortschreitend, fanden wir als Grenzen 42 und 44°. Zur genauern Bestimmung verfuhren wir folgenderweise: Wir ermittelten den Stand der Ölsäule, bei 42, 43 und 44°, nachdem sich durch Erwärmen die ganze Menge des Amalgams umgewandelt hatte in den oberhalb der Umwandlungstemperatur stabilen Zustand.

In gleicher Weise verfuhren wir, nachdem wir das Dilatometer so lange abgekühlt hatten, dass sich das Amalgam völlig in den unterhalb 42° stabilen Zustand umgewandelt hatte. Die so erhaltenen Werte wurden auf Millimeterpapier eingezeichnet. Zwischen den beiden Geraden, die für die beiden Zustände den Zusammenhang zwischen dem Stand der Ölsäule und der Temperatur darstellten, zogen wir die Mittellinie.

Der Stand der Säule wurde nunmehr durch zweckmässiges Erwärmen, bzw. Abkühlen so reguliert, dass er bei gegebener Temperatur dem dieser Temperatur entsprechenden Punkte der Mittellinie entsprach.

In dieser Weise erreichten wir, dass das Amalgam sich in dem zur Umwandlung günstigsten Zustande befand, und dass der Temperaturkoeffizient des Ganges der Ölsäule sehr genau bekannt war. Die Temperatur des Thermostaten, in dem das Dilatometer sich befand, wurde sehr konstant gehalten. Bei den letzten, entscheidenden Beobachtungen

[1]) Die Zahlenwerte dieser Tabelle lassen sich nicht direkt mit denen der vorigen Tabellen vergleichen, da wir inzwischen mittels einer Fahrradpumpe neues Öl in das Dilatometer gepumpt hatten.

erreichten die Schwankungen selten 0·03°, während die maximale Schwankung während kurzer Zeit 0·1° erreichte. Wir teilen hier nur die Werte mit, die sich auf die letzten Serien unserer Beobachtungen beziehen.

Tabelle 10 enthält die täglichen Ablesungen des Standes der Ölsäule bei 42·83 ± 0·03°, Tabelle 11 gibt die Beobachtungen für 43·00 ± 0·03°.

Tabelle 10.

Temperatur **42·83 ± 0·03°**.

Zeit in Tagen	Stand der Ölsäule in mm
0	352·4
1	351·5
2	350·8
3	350·2
4	349·5
5	348·6
7	346·9
8	346·2
9	345·8
10	345·4
12	344·4
13	343·9
14	343·3
15	342·5
16	341·7
17	341·3

Tabelle 11.

Temperatur **43·00 ± 0·03°**.

Zeit in Tagen	Stand der Ölsäule in mm
0	344·5
1	345·5
2	346·2
3	346·9
4	347·4
6	348·5
7	348·9
8	349·2
10	350·3
11	350·9
12	351·5
13	351·9
16	354·1
17	354·5
18	354·8
19	355·5

Die Ablesungen am Dilatometer wurden mittels des bekannten Temperaturkoeffizienten korrigiert. Überlegt man, dass die Beobachtungen mit blossem Auge ausgeführt wurden, und dass die Temperaturschwankungen 0·03° betragen können, so ist der Gang der Ölsäule als ein ziemlich regelmässiger zu betrachten.

Die Steigung bei 43·00° findet etwas langsamer statt als das Fallen bei 42·83°. Aus diesen Zahlen ersehen wir, dass der gesuchte Umwandlungspunkt bei 42·9° liegt.

Es war nunmehr auch sicher, dass dieser Punkt im 10 %igen Amalgam einem Umwandlungspunkt im *Zn-Hg*-Diagramm entspricht, denn es liess sich bequem konstatieren, dass das Amalgam sowohl oberhalb wie unterhalb 42·9° aus zwei Phasen besteht, und dass somit bei 42·9° im binären System drei Phasen koexistieren.

27. Das Ergebnis der dilatometrischen Messungen wurde nun auf elektromotorischem Wege kontrolliert. Ausserdem aber hofften wir, auf

Tabelle A.

E. K. in 0·00001 Volt von Ketten, deren einer Pol gebildet wurde von einem Amalgam, bildete mit der verzeichneten Anzahl At.-% Zink. Die Werte sind als **Temperatur 25·0°.**

Datum	7·3 At.-%		10·0 At.-%		25·4 At.-%		43·3 At.-%		56·7 At.-%		68·2 At.-%		69·0 At.-%	
	71	*72*	*73*	*74*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*63*	*64*
1909														
Juli 2	—	—	—	—	−1	1	4	−2	—	—	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	0	−1	0	0	−3	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	—	0	1	−1	0	0	−1	1	2	—	—
„ 6	—	—	—	—	0	1	−2	−2	−1	−2	0	2	—	—
„ 7	—	—	—	—	0	1	−1	0	0	−4	0	1	—	—
„ 8	—	—	—	—	0	2	−1	0	0	−4	0	2	—	—
„ 9	—	—	—	—	0	2	0	1	−1	−4	−2	1	—	—
„ 12	—	—	—	—	0	3	+5	0	0	−5	−1	4	—	—
„ 13	—	—	—	—	−1	2	+3	−1	−1	−5	−2	2	—	—
„ 14	—	—	—	—	0	1	−1	0	−2	−3	−2	5	—	—
„ 15	—	—	—	—	0	0	0	0	−4	−2	0	*28*	—	—
„ 16	—	—	—	—	0	0	−1	0	0	−1	−2	4	—	—
„ 19	—	—	—	—	*41*	2	−1	−2	0	0	−2	4	—	—
„ 20	—	—	—	—	−1	1	−2	−5	0	0	−2	3	—	—
„ 21	—	—	—	—	−1	0	−5	−2	−1	−1	−2	5	—	—
„ 23	—	—	—	—	−1	1	−2	−5	0	5	−2	6	—	—
„ 24	—	—	—	—	−1	0	−5	−4	−2	5	0	3	—	—
„ 26	—	—	—	—	−1	2	−2	−6	0	−2	−3	4	—	—
„ 27	—	—	—	—	−1	2	−1	−7	0	−2	−2	6	—	—
„ 31	—	—	—	—	0	0	0	0	1	—	−3	4	—	—
Aug. 2	—	—	—	—	0	0	0	−5	−3	2	−3	—	—	—
„ 3	—	—	—	—	0	0	−1	−4	1	−2	−3	2	—	—
„ 4	—	—	—	—	−1	0	0	−6	1	−2	−2	3	—	—
„ 5	—	—	—	—	−1	0	−1	−6	−2	−2	−2	2	—	—
„ 6	—	—	—	—	−1	0	−1	−4	−1	−1	−2	2	—	—
„ 11	—	—	—	—	−1	0	0	−6	−1	−1	0	2	—	—
„ 12	—	—	—	—	0	0	0	−6	−1	0	0	2	—	—
„ 13	—	—	—	—	1	1	1	−5	−1	0	0	2	—	—
„ 16	—	—	—	—	−1	1	0	defekt	1	1	0	4	—	—
„ 23	—	—	—	—	0	0	0	—	0	−1	−3	2	—	—
„ 27	—	—	—	—	0	0	0	—	0	0	−2	2	—	—
Mittel	—	—	—	—	0	0	0	—	0	−1	−2	3	—	—
1910											*27*			
April 5	0	−4	0	0	2	—	—	—	—	—	4	6	3	3
„ 6	0	−4	0	1	2	—	—	—	—	—	3	4	4	4
„ 7	2	+4	−1	−1	2	—	—	—	—	—	6	4	7	4
„ 9	2	+2	0	−1	0	—	—	—	—	—	2	1	2	3
„ 10	1	−1	+1	−1	0	—	—	—	—	—	2	1	2	4
„ 11	0	0	+1	0	0	—	—	—	—	—	2	2	3	3
„ 12	0	0	+2	0	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4
„ 13	0	0	+2	−1	0	—	—	—	—	—	4	5	4	4
„ 14	−1	−1	0	−1	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4
„ 15	0	0	0	−1	0	—	—	—	—	—	3	2	3	3
„ 16	0	0	0	−1	0	—	—	—	—	—	3	2	3	3
„ 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	2	3
„ 19	0	−1	0	−1	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4
Mittel	0	0	1	−1	0	—	—	—	—	—	3	3	3	4
Gesamtmittel	0		0		0		0		−0·5		2		3·5	

Tabelle A (Fortsetzung).

das 10 Gew.-% (= 25·4 At.-%) *Zn* enthielt, und deren anderer Pol ein Amalgam positiv gerechnet, falls das sogen. 10 %-Amalgam den positiven Pol bildete.

(Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Ketten.)

73·3 At.-%		75·4 At.-%	82·1 At.-%		87·7 At.-%		92·5 At.-%		96·5 At.-%		98·3 At.-%		99·4 At.-%	
65	*66*	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	18	150	18	18	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	5	18	140	18	17	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6	17	122	17	17	18	24	18	20	—	—	—	—
—	—	*30*	17	−13	16	16	18	19	17	18	—	—	—	—
—	—	20	17	17	20	18	17	19	18	18	—	—	—	—
—	—	18	16	15	16	16	17	17	17	17	—	—	—	—
—	—	17	15	16	18	15	16	16	16	16	—	—	—	—
—	—	18	15	—	18	15	17	16	16	—	—	—	—	—
—	—	23	16	13	15	17	17	18	19	19	—	—	—	—
—	—	13	13	9	9	11	11	13	14	19	—	—	—	—
—	—	16	16	23	17	15	16	16	16	16	—	—	—	—
—	—	15	16	17	11	15	17	16	16	16	—	—	—	—
—	—	18	16	16	16	16	17	17	15	15	—	—	—	—
—	—	16	16	15	22	15	16	17	16	18	—	—	—	—
—	—	16	16	15	15	15	20	19	16	16	—	—	—	—
—	—	16	16	15	15	15	19	19	15	15	—	—	—	—
—	—	16	16	15	15	15	21	21	16	15	—	—	—	—
—	—	16	16	12	15	15	15	19	15	15	—	—	—	—
—	—	16	17	15	16	15	16	16	16	16	—	—	—	—
—	—	17	16	16	16	17	17	15	16	17	—	—	—	—
—	—	17	15	17	16	18	20	15	17	18	—	—	—	—
—	—	17	15	17	16	16	17	14	18	17	—	—	—	—
—	—	17	15	16	16	15	16	15	15	16	—	—	—	—
—	—	17	17	16	17	16	16	15	17	15	—	—	—	—
—	—	16	16	16	16	16	17	17	16	16	—	—	—	—
			51											
8	7	—	13	—	—	—	—	—	15	15	17	16	13	13
8	7	—	12	—	—	—	—	—	17	17	20	17	15	18
10	8	—	13	—	—	—	—	—	16	13	17	16	11	13
8	7	—	13	—	—	—	—	—	15	13	17	17,	12	14
9	7	—	14	—	—	—	—	—	15	15	17	17	11	12
7	8	—	21	—	—	—	—	—	15	17	17	16	11	12
9	11	—	21	—	—	—	—	—	15	16	16	15	10	12
9	11	—	21	—	—	—	—	—	15	16	17	15	11	12
10	8	—	18	—	—	—	—	—	14	14	18	16	12	13
11	9	—	16	—	—	—	—	—	16	16	17	15	10	12
10	9	—	16	—	—	—	—	—	15	16	17	15	10	12
9	9	—	16	—	—	—	—	—	15	13	18	15	11	10
11	11	—	17	—	—	—	—	—	15	15	18	15	11	11
9	9	—	18	—	—	—	—	—	15	15	17	15	11	12
9		16	17		16		17		15·5		16		11·5	

Tabelle B.

E. K. in 0·00001 Volt von Ketten, deren einer Pol gebildet wurde von einem Amalgam, bildete mit der verzeichneten Anzahl At.-% Zink. Die Werte sind als

Temperatur 12·1°.

Datum	7·3 At.-%		10·0 At.-%		25·4 At.-%		43·3 At.-%		56·7 At.-%		68·2 At.-%		69·0 At.-%	
	71	*72*	*73*	*74*	*41*	*2*	*43*	*23*	*25*	*6*	*27*	*28*	*63*	*64*
1910														
April 1	−2	−2	−1	−2	1	—	—	—	—	—	17	19	9	10
„ 2	0	0	0	1	0	—	—	—	—	—	11	11	6	7
„ 3	0	0	−1	0	1	—	—	—	—	—	14	14	7	9
„ 4	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	11	11	8	7
Mittel	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	12	12	7	8
Gesamtmittel	0		0		0		—		—		12		7·5	
Temperatur 35·0°.														
1909														
Sept. 17	—	—	—	—	2	−2	0	−1	50	−18	−4	0	—	—
„ 18	—	—	—	—	1	0	0	−2	36	−4	−4	−2	—	—
„ 20	—	—	—	—	2	0	−1	−3	40	−2	−2	−2	—	—
„ 21	—	—	—	—	2	2	1	−1	36	−50	−4	−2	—	—
„ 22	—	—	—	—	0	2	1	−1	defekt	defekt	−3	−1	—	—
										26				
„ 24	—	—	—	—	0	0	0	−1	—	0	0	0	—	—
„ 25	—	—	—	—	0	2	0	0	—	0	1	1	—	—
„ 27	—	—	—	—	1	2	0	0	—	0	1	1	—	—
„ 29	—	—	—	—	0	0	0	−2	—	0	1	0	—	—
Okt. 2	—	—	—	—	0	0	0	0	—	1	1	0	—	—
Mittel	—	—	—	—	0	1	0	−1	—	0	1	0	—	—
1910												*47*		
April 20	−20	−19	2	1	0	—	—	—	—	—	2	2	3	3
„ 21	−20	−19	2	2	1	—	—	—	—	—	4	2	4	4
„ 22	−20	−19	0	0	3	—	—	—	—	—	1	0	2	0
„ 24	−19	−19	1	1	1	—	—	—	—	—	2	2	4	2
„ 28	−20	−19	0	−1	1	—	—	—	—	—	1	1	4	3
Mittel	−20	−19	0	0	2	—	—	—	—	—	1	1	3	2
Gesamtmittel	−19·5		0		1		−0·5		0		1		2·5	
Temperatur 50·0°.														
1909							*3*	*2*	*5*	*6*	*7*	*28*		
Aug. 30	—	—	—	—	0	4	−2	—	−2	—	—	—	—	—
„ 31	—	—	—	—	−2	1	−4	—	−7	—	—	—	—	—
Sept. 2	—	—	—	—	−1	0	−2	—	−6	—	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	1	0	—	−4	−20	−21	−4	—	—
„ 6	—	—	—	—	−4	1	1	—	−6	−10	−22	−2	—	—
„ 7	—	—	—	—	−6	—	6	—	−4	−7	defekt	−2	—	—
											27			
„ 9	—	—	—	—	−2	—	4	0	−2	0		−4	—	—
„ 11	—	—	—	—	−2	—	4	0	0	−1	−1	−1	—	—
„ 13	—	—	—	—	−2	1	2	0	0	−2	+4	−2	—	—
„ 14	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	+6	−1	—	—
„ 15	—	—	—	—	0	0	defekt	0	0	0	defekt	0	—	—
Mittel	—	—	—	—	0	0	—	0	0	0	—	0	—	—
Gesamtmittel	—		—		0		0		0		0		—	

Tabelle B (Fortsetzung).

des 10 Gew.-% (= 25·4 At.-%) *Zn* enthielt, und deren anderer Pol ein Amalgam positiv gerechnet, falls das sogen. 10 %-Amalgam den positiven Pol bildete.

(Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Ketten.)

73·3 At.-%		75·4 At.-%	82·1 At.-%		87·7 At.-%		92·5 At.-%		96·5 At.-%		98·3 At.-%		99·4 At.-%	
65	*66*	*30*	*51*	*52*	*33*	*34*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
50	49	47	47	—	—	—	—	—	47	54	46	45	44	44
46	45	46	46	—	—	—	—	—	45	44	45	44	42	44
47	46	47	46	—	—	—	—	—	46	47	45	44	43	44
49	45	47	46	—	—	—	—	—	45	43	46	46	43	47
47	45	47	46	—	—	—	—	—	45	45	45	45	43	45
46		47	46		—		—		45		45		44	
—	—	0	7	7	5	5	40	4	4	5	—	—	—	—
—	—	2	7	8	5	6	40	6	5	6	—	—	—	—
—	—	2	5	7	5	5	17	8	7	8	—	—	—	—
—	—	3	5	8	6	6	19	7	7	8	—	—	—	—
—	—	3	4	7	7	7	18	7	5	6	—	—	—	—
—	—	2	4	7	6	5	9	9	7	8	—	—	—	—
—	—	3	4	7	7	8	6	7	6	6	—	—	—	—
—	—	2	4	6	4	7	6	8	6	6	—	—	—	—
—	—	2	4	5	4	5	8	7	5	6	—	—	—	—
—	—	2	4	4	4	6	8	6	7	8	—	—	—	—
—	—	2	4	6	5	6	7	7	6	7	—	—	—	—
7	5	—	2	—	—	—	—	—	6	6	7	5	4	4
8	5	—	7	—	—	—	—	—	7	8	8	7	4	4
5	4	—	7	—	—	—	—	—	7	7	9	7	4	2
4	2	—	7	—	—	—	—	—	7	8	9	8	4	0
3	2	—	6	—	—	—	—	—	6	9	8	7	4	2
4	3	—	7	—	—	—	—	—	7	8	9	7	4	1
3·5		2	6		5·5		7		7		8		2·5	
			31	*12*	*33*	*34*								
—	—	−2	—	—	—	—	0	−2	2	−3	—	—	—	—
—	—	−1	—	—	—	—	2	2	2	−4	—	—	—	—
—	—	−3	1	0	—	—	1	1	2	2	—	—	—	—
—	—	−3	−2	−1	1	0	0	2	2	1	—	—	—	—
—	—	−4	−2	0	0	0	2	2	5	−1	—	—	—	—
—	—	−4	−6	0	0	0	0	0	−1	0	—	—	—	—
—	—	−4	−5	−3	−1	−2	0	0	0	1	—	—	—	—
—	—	−3	−6	0	0	−2	0	0	1	0	—	—	—	—
—	—	−2	−5	0	−2	−2	1	0	2	0	—	—	—	—
—	—	−3	−4	0	−2	−2	0	0	1	1	—	—	—	—
—	—	−2	−2	0	−1	−2	2	2	1	1	—	—	—	—
—	—	−2	−3	0	−2	−2	1	1	1	1	—	—	—	—
—		−2	−1·5		−2		1		1		—		—	

diese Weise die Art der Umwandlung, die im 10 %igen Amalgam beim Umwandlungspunkt eintritt, näher kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke bestimmten wir die E.-K. von Ketten, die nach folgendem Schema zusammengesetzt waren.

Zinkamalgam 10 Gew.-%	Zinksulfat-lösung	Zinkamalgam *x* Gew.-%

Die im zweiten Kapitel beschriebenen Ketten wurden in einem Thermostaten bei 25·0° jeden Tag auf ihre E. K. untersucht.

Die Tabellen A, B und C enthalten die Ergebnisse einiger Serien derartiger Messungen.

28. Tabelle A besteht aus zwei Teilen, die die Resultate zweier Serien bei 25·0° enthalten.

Tabelle B gibt die Resultate von vier Serien; zwei davon sind bei 35°, die beiden andern bei 12·1°, bzw. bei 50·0° ausgeführt.

Schliesslich enthält Tabelle C die Ergebnisse unserer Messungen bei 0·2°. Die Werte der E.K. sind auf Hundertstel Millivolt abgerundet.

Die am Kopf der Kolumnen mitgeteilten Werte der Atomprozente beziehen sich auf den Zinkgehalt des Zinkamalgams im linken Schenkel der Elemente[1]).

Wir finden es unumgänglich nötig, alle von uns erhaltenen Werte mitzuteilen, da es nur dann möglich ist, zu beurteilen, welchen Wert man den Mittelwerten beilegen darf, wenn man alle Werte kennt. Die Mittelwerte sind für jede Serie berechnet aus den Zahlen, die unter der in jeder Kolumne angegebenen Linie stehen. Aus den (vier, bzw. der geringern Zahl von) Mittelwerten, die in dieser Weise bei einer bestimmten Temperatur für eine gewisse Konzentration erhalten wurden, berechneten wir das Gesamtmittel für die betreffende Konzentration bei der zugehörigen Temperatur.

Falls während der Messungen ein Element durch ein anderes ersetzt wurde, so wird dies in der Tabelle dadurch angedeutet, dass die (gesperrt gedruckte) Nummer des neuen Elementes umrahmt ist.

29. In den Ketten, die höher konzentrierte Amalgame enthielten, beobachteten wir eine fortdauernde, jedoch sehr geringe Gasentwicklung. Infolgedessen entstand in den betreffenden Elementen häufig ein so grosser Überdruck, dass die Lösung des Zinksulfats durch die Kapillare entwich, obwohl diese (vgl. Seite 456) mit Kitt gedichtet war.

---

[1]) Es lag kein Grund vor, die Elemente, die an beiden Seiten 10-gewichtsprozentiges Amalgam enthalten, auszuschalten.

Trat diese Erscheinung ein, so zeigte das betreffende Element eine abweichende E. K.[1]).

Die Temperaturschwankungen des Thermostaten waren bei 25, 35 bis 50° nicht grösser als 0·1°.

30. Betrachtet man die Gesamtmittelwerte der Tabelle A etwas genauer, so sieht man sofort, dass eine regelmässige Abweichung besteht zwischen den Potentialen der weniger konzentrierten Amalgame und denen, die einen höhern Zinkgehalt haben. Während erstere einen sehr geringern Wert gegen das „Normalamalgam" aufweisen, beträgt die Potentialdifferenz der letztern gegen dieses Amalgam 0·16 Millivolt. Läge ein Zusammenhang vor zwischen diesem Unterschied und dem Vorhandensein einer Umwandlungstemperatur bei 42·9°, so müsste er bei höherer Temperatur zum Verschwinden kommen. Um diesen Punkt aufzuklären, führten wir bei 50° Messungen aus, deren Resultate in dem untern Teil der Tabelle B zusammengefasst sind. Obwohl nun die E. K. der Elemente bei höherer Temperatur unregelmässiger und mehr an Störungen unterworfen war, so ist das Gesamtresultat nicht zweifelhaft. Bei 50° zeigten die höher konzentrierten Amalgame keinen Potentialunterschied gegen das „Normalamalgam". Wir brachten nun den Thermostaten auf 35°, um festzustellen, ob die höher konzentrierten Amalgame jetzt wieder eine Potentialdifferenz aufwiesen. Die Tabelle B (35°) zeigt, dass sie nicht nur eine Potentialdifferenz aufweisen, sondern dass auch der absolute Wert derselben der Annahme entspricht, dass diese Erscheinungen mit dem Vorhandensein eines Umwandlungspunktes bei 42·9° zusammenhängen.

31. Obwohl nun die definitive Behandlung und Argumentierung des *Hg-Zn*-Diagramms erst später (vgl. Fig. 8, S. 484) folgt, wollen wir bereits jetzt einen Augenblick dabei stehen bleiben.

Die Kurve AB ist die (bei 42·9° vorhandene) Umwandlungsisotherme. Bei 50° liegen die Amalgame, deren Potential bestimmt wurde, alle in demselben Gebiete wie das „Normalamalgam". Bei 25 und 35° ist dies nicht der Fall für die höher konzentrierten Amalgame, die meist in einem andern Gebiete liegen, das von den Kurven ME und BN begrenzt wird.

Wir möchten an dieser Stelle noch einige andere Punkte erörtern, deren Darlegung für unsere fernern Ausführungen wichtig ist. Man könnte nämlich bei oberflächlicher Betrachtung die Frage stellen, ob der

[1]) Ein einziges Mal kam es vor, dass eine Kette, die defekt geworden war, später (bei einer weniger hohen Temperatur) wieder brauchbar wurde. Sie tritt dann dementsprechend an einem spätern Datum wieder in den Tabellen auf.

Unterschied in dem Verhalten der höher, bzw. weniger konzentrierten Amalgame nicht der Tatsache zuzuschreiben wäre, dass die erstgenannten als Pulver in den Ketten zur Verwendung kamen. Da nun aber die Messungen an den Ketten *27*, *28*, *63*, *64*, *65* und *66* bei 25° beweisen, dass die Verwendung gepulverter Amalgame für sich keine Unterschiede (0·03, 0·03, 0·03, 0·04, 0 09, 0·09 Millivolt) in der E. K. herbeiführt, die den Differenzen von 0·15 Millivolt an die Seite zu stellen wären, so wird diese Schwierigkeit sofort hinfällig. Ausserdem aber wäre es, falls die beobachtete E. K. dem Pulvern zuzuschreiben wäre, sehr auffällig, dass dieser Einfluss bei 50° zum Verschwinden käme. Ferner haben wir noch zur nähern Kontrolle in dieser Richtung ein Element zusammengesetzt, dessen einer Pol von einem Stück festen, 87·7 atomprozentigen Amalgam gebildet wurde, während der andere Pol aus einer kleinen Menge des gepulverten Amalgams bestand. Diese Kette zeigte eine schwankende E. K., deren Wert 0·03 Millivolt nicht überschritt. Wir glauben denn auch, auf Grund des hier Mitgeteilten feststellen zu können, dass das Pulvern an sich nicht zu Störungen Anlass gegeben hat.

Wir möchten hier noch speziell betonen, dass sich aus den gegeringen Werten der E. K. solcher Elemente, deren beide Pole aus 10 prozentigem Amalgam bestanden (speziell auch beim Element *41*, vgl. S. 454), ergibt, dass das „Normalamalgam" als solches Vertrauen verdient. Weitere Betrachtungen über die Schlüsse, die sich aus den Werten der Tabellen A und B (35, bzw. 50°) ziehen lassen, werden wir später geben. In diesem Kapitel beabsichtigen wir nur die Existenz sowie die Lage des Umwandlungspunktes festzustellen.

32. Zu diesem Zweck haben wir schliesslich noch eine Reihe von Messungen unternommen, deren Ergebnisse in Tabelle 12 zusammengestellt sind.

Wir nahmen einige Elemente, deren linker Schenkel 82·1, 87·7, bzw. 92·5 atomprozentiges Amalgam enthielt, so dass sie nach den Tabellen A und B in der Mitte des Gebietes der Amalgame lagen, die gegen das „Normalamalgam" eine Potentialdifferenz aufweisen, oder, mit andern Worten, die sich sicher bei diesen Temperaturen innerhalb des Gebietes *MEBN* (Fig. 8) befinden. Diese Elemente brachten wir in einen speziellen Thermostaten, der mit ganz besonderer Sorgfalt auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Schwankungen erreichten nur selten 0·03°. Wir bestimmten die E. K. der genannten Elemente bei den in Tabelle 12 angegebenen Temperaturen. Wurde die Temperatur geändert, so wurden die Messungen bei der neuen Temperatur erst aufgenommen, nachdem die Temperatur während mehrerer Tage konstant gewesen war.

Das Mittel bei jeder Temperatur wurde berechnet aus allen Zahlen, die sich hier unter dem Strich befinden. In dieser Tabelle sind auch noch halbe Hundertstel Millivolt verzeichnet.

Tabelle 12.

E. K. in 0·00001 Volt von Ketten, deren einer Pol gebildet wurde von einem 10 gewichtsprozentigen Amalgam, und deren anderer Pol ein Amalgam war mit der angegebenen Anzahl Atomprozenten Zink. Das 10 prozentige Amalgam bildete den positiven Pol. *(Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Ketten.)*

Datum	82·1 At.-%		87·7 At.-%	92·5 At.-%	
	32	*52*	*53*	*16*	*56*
Temperatur 29·85°.					
1910					
März 15	8·5	8·5	11·5	11	12
„ 16	9·5	10	10	10	11
„ 17	9	9	12	10·5	12
„ 18	11·5	12	12	10·5	11·5
„ 19	10	11	11	10	11·5
„ 20	11	11	12	10·5	11·5
„ 21	11·5	10	12	10·5	11
„ 22	11·5	10·5	12·5	11	11
„ 23	11	10·5	12·5	11·5	11·5
Mittel			11·1		
Temperatur 34·95°.					
März 24	5·5	6	6·5	5	9·5
„ 25	5·5	5·5	5·5	5·5	8
„ 26	5·5	5·5	5	5·5	7
April 1	7	7	7	6·5	5
„ 2	6·5	7	5·5	5	6
„ 3	6	7	5·5	5·5	6
„ 4	6	7	5·5	5	6
Mittel			6·0		
Temperatur 38·00°.					
April 8	5·5	3·5	4	4·5	3
„ 10	4·5	3·5	4·5	4	3·5
„ 11	5	3·5	4	4	3·5
„ 12	4·5	3·5	4	4	4·5
„ 13	5	3·5	4	4	4·5
„ 14	5	3·5	3·5	4	4·5
„ 15	4	3·5	4	4·5	4·5
„ 16	4	3·5	4	4	4·5
Mittel			4·1		
Temperatur 40·10°.					
April 19	2	1·5	2	2	4·5
„ 20	2	2	2	2	2·5
„ 21	2	2	2	2	3
„ 22	2	1·5	2·5	2	2
„ 24	2·5	2	3·5	2·5	3
„ 26	2	2	2·5	2	2·5
Mittel			2·2		

Temperatur 41·50°.

Datum	82·1 At.-%		87·7 At.-%	92·5 At.-%	
	32	*52*	*53*	*16*	*56*
1910					
Mai 2	1·5	2	1·5	3·5	3
„ 3	1	1·5	0·5	1·5	1·5
„ 4	0·5	0·5	0·5	1·5	1·5
„ 5	0·5	1·5	0·5	1·5	1·5
„ 6	0	1	1	1	1·5
„ 7	0	1	0·5	1	1·5
Mittel			1·0		

Die graphische Darstellung der bei jeder Temperatur erhaltenen Zahlenwerte liefert uns die in Fig. 5 gezeichneten Punkte. Die Ordinaten geben 0·000 01 Volt an, die Abszissen Temperaturen. Da die Genauigkeit dieser elektromotorischen Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur eine viel geringere ist, als die dilatometrische, so haben wir nicht versucht, aus den mitgeteilten Beobachtungen die Umwandlungstemperatur genau abzuleiten. Es war vielmehr unser Zweck, die allgemeine Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden mit Sicherheit festzustellen.

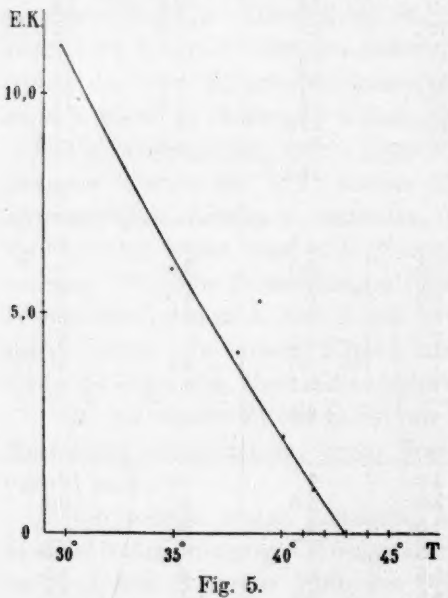


Fig. 5.

Die E. K. der Elemente soll beim Umwandlungspunkte gleich Null werden. Fig. 5 zeigt nun sehr deutlich, dass sich eine Kurve ziehen lässt, die die wahrscheinlichste Lage zu den gefundenen Punkten hat, und die die Abszisse bei 42·9° schneidet. Die Übereinstimmung ist als eine vorzügliche zu betrachten.

Am Ende dieses Kapitels ziehen wir den Schluss: In dem Zink—Quecksilberdiagramm ist 42·9° eine Umwandlungstemperatur für Konzentrationen, die unterhalb 10 Gewichtsprozenten anfangen und nach höhern Werten gehen, oder, weniger allgemein ausgedrückt, das 10 gewichtsprozentige Amalgam weist einen Umwandlungspunkt auf bei 42·9°.

Viertes Kapitel.

Der Umwandlungspunkt bei 20°.

33. Das eigentümliche Verhalten des 10prozentigen Amalgams unterhalb 25° stellten wir zuerst mittels der elektromotorischen Methode fest. Wir benutzten dabei den kleinen Apparat, der bereits oben (Fig. 2) abgebildet, und der gerade für diese Untersuchung konstruiert wurde.

Nachdem die bereits früher (vgl. S. 445 ff.) beschriebenen Messungen damit ausgeführt waren, wurden zwei der Elektrodengefässe (Nr. 1 und 2) in ein Glasrohr gebracht; ein Baumwollebausch hält sie darin an ihrem Platz. Das Ganze wurde in Eis gesetzt und darin während 9 × 24 Stunden belassen. Sodann nahmen wir die Gefässe heraus, spülten sie schnell mit einer Zinksulfatlösung (von Zimmertemperatur) aus, füllten diese Lösung dann ein und setzten die Gefässe in das Gestell.

Die Elektroden 4 und 6, die seit ihrer Herstellung stets auf 25° gehalten waren, wurden ganz in derselben Weise behandelt und gleichfalls in das Gestell eingesetzt, so dass die vier Elektroden 1, 2, 4 und 6 mittels des zentralen Gefässes miteinander im Flüssigkeitskontakt standen. Sie bildeten in dieser Weise eine Kombination, die uns in den Stand setzte, die E. K. der verschiedenen Teilelemente zu bestimmen.

Die ganze Batterie brachten wir in einen galvanisiert eisernen Behälter, der mit Petroleum gefüllt war. Die Temperatur wurde mittels Eis, das den Behälter umgab, auf ungefähr Nullgrad gehalten. Das Petroleum wurde stark durchgerührt mittels eines von einem Heissluftmotor bewegten Rührers. Die Temperatur schwankte zwischen 0·2 und 0·6°, kam niemals auf 1·0°. Nachdem das Temperaturgleichgewicht erreicht war, wurde in regelmässigen Intervallen die E. K. der Kombination 1—4, 1—6 und 2—4 bestimmt. Dabei fanden wir den merkwürdigen Verlauf, der in Tabelle 13 verzeichnet ist. In dieser Tabelle sind auch die (berechneten) Werte der Kombination 2—6 angegeben. Da sich hier die Messungsfehler häufen, sind diese Zahlen etwas weniger regelmässig.

Da die E. K. der sämtlichen Kombinationen denselben Gang aufweist, können wir einen Zufall wohl als ausgeschlossen betrachten.

34. Wir finden also folgendes: Die E. K. einer Kette mit einem vorher auf 0° und einem (vorher) auf 25° gehaltenen Amalgam ist zunächst gering, steigt indes fortwährend. Nach einem Tag ist der Wert 0·26 Millivolt erreicht. Diesen Wert behält das Element während zwei bis drei Tagen, dann sinkt er während wenigstens sechs Tagen bis auf einen sehr geringen Wert.

Tabelle 13.

E. K. in 0·00001 Volt von Ketten, deren beide Pole aus 10gewichtsprozentigem Amalgam bestehen. Einer der Pole war während 9 Tagen auf Nullgrad, der andere auf 25° gehalten worden.

Temperatur **0·2—0·6°**.

Zeit in		Elektrode 1 als pos. Pol gegen die Elektroden		Elektrode 2 als pos. Pol gegen die Elektroden	
Tagen	Stunden	4	6	4	6
—	$^1/_4$	5·5	—	6	—
—	$1^1/_4$	6	—	5·5	—
—	$1^3/_4$	7·5	—	7·5	—
—	$2^1/_4$	8	4·5	8	4·5
—	3	9·5	8	9·5	8
—	$3^3/_4$	11	9·5	11	9·5
—	$4^1/_4$	12	12	12	12
—	6	16·5	14·5	18	16
—	18	22·5	22·5	22·5	22·5
—	19	23	24	23	24
—	20	24·5	22·5	24	22
1	—	24·5	24	24·5	24
1	3	26	24·5	25	23·5
1	5	26	24	25	23
1	17	26	24	25	23
1	19	26	25	25	24
2	—	26	25	26	25
2	3	26	25	25·5	24·5
2	4	26	25·5	26	25·5
2	16	26	25·5	26	25·5
3	3	26	25·5	26	25·5
3	23	25·5	25	25	24·5
4	6	24·5	24·5	24·5	24·5
4	18	24	23·5	23·5	23
5	4	22·5	22·5	21·5	21·5
5	19	18·5	18	17·5	17
6	5	17·5	16	17	15·5
6	18	15·5	13·5	14·5	12·5
7	4	15	13	14	12
7	16	13	10·5	11·5	9
8	4	10·5	8·5	7·5	5·5
8	16	8·5	7·5	4	3
9	4	6	6	1	1
9	16	4	4	0·5	— 0·5
14	17	0·5	— 0·5	0·5	— 0·5

Unsere Versuche, die hier beobachteten Erscheinungen aufzuklären, zeigten uns den Weg, um das Verhalten der Amalgame unterhalb 25° kennen zu lernen. Der Grund der anfänglichen Steigung der E. K. blieb vorläufig im Dunkeln; über das langsame Sinken während sechs

Tagen liessen sich einige begründete Vermutungen aussprechen. Diese Abnahme lässt sich nämlich in einfacher Weise erklären, falls man die Annahme macht, dass das 10 prozentige Amalgam beim Abkühlen von 25° auf Nullgrad den dieser Temperatur entsprechenden stabilen Zustand nur langsam erreicht. Die Elektroden 1 und 2 hatten diesen (stabilen) Zustand in den 9 Tagen, während derer sie auf 0° gehalten waren, erreicht; die Elektroden 4 und 6 erlitten in ungefähr neun Tagen dieselbe Umwandlung. Es war somit wahrscheinlich, dass ein grösserer Unterschied vorlag zwischen dem Zustand des 10 prozentigen Amalgams bei 25° und bei Nullgrad.

Die im ersten Kapitel erörterten Untersuchungen von Willows und die aus diesen gezogenen Schlussfolgerungen bestätigten diese Annahme, doch liessen sie, wie auch unsere bis dahin ausgeführten Messungen, zwei Möglichkeiten offen: das Vorhandensein einer in ihrer Zusammensetzung ziemlich stark wechselnden Reihe von Mischkristallen oder das Auftreten einer zweiten Umwandlungstemperatur in unserem Zink—Quecksilberdiagramm.

35. Um hier eine Entscheidung zu treffen, haben wir zunächst versucht, die betreffende Umwandlung dilatometrisch zu studieren. Wir benutzten das in Fig. 4 abgebildete Dilatometer. Nachdem es während dreier Tage in Eis gestanden hatte, wurde es im Thermostaten bei 25° beobachtet. Es trat eine Nachsteigung ein, die, wie Tabelle 14 belegt, wenigstens drei Stunden anhielt, und 46·5 mm betrug.

Tabelle 14.
Temperatur 25°.

Zeit in Stunden	Zeit in Minuten	Stand der Ölsäule in mm
—	30	592·0
—	45	601·0
1	45	617·0
2	45	628·2
3	45	634·6
7	30	638·5

Wir brachten das Dilatometer nunmehr auf Nullgrad. Die Zahlenwerte der Tabelle 15 weisen aus, dass das Fallen der Ölsäule in $5^1/_2$ Tag 64·7 mm betrug.

Tabelle 15.
Temperatur 0°.

Zeit in Tagen	Stand der Ölsäule in mm
—	80·1
1	75·3
2	33·9
3	20·9
$5^1/_2$	15·4

Hieraus ergibt sich, dass die betreffende Erscheinung sich auf dilatometrischem Wege studieren lässt.

Wir hielten den Apparat wieder während einiger Tage auf 25°. Wären nun Konzentrationsänderungen vorhandener Mischkristalle die Ursache der beobachteten Erscheinungen, so müsste beim Abkühlen auf 20, 15° usw. jedesmal ein nachträgliches Sinken eintreten. Bei 20° blieb aber auch nach zwei Tagen der Stand völlig konstant, ebenfalls bei 15°.

Wir untersuchten nun den Gang des Dilatometers bei 6° und beobachteten ein Fallen von 5 mm in zwei Tagen. Die Erscheinung war somit wahrscheinlich gar nicht oder nicht allein eintretenden Konzentrationsänderungen von Mischkristallen zuzuschreiben, da sonst beim Abkühlen von 25 auf 20°, bzw. auf 15° in vier Tagen doch wohl ein geringes Fallen hätte eintreten müssen.

Das Dilatometer wurde nun wieder während einiger Tage auf Nullgrad gehalten, um das Amalgam in einen der Umwandlung günstigen Zustand zu bringen. Da aus den bis dahin ausgeführten Messungen der Temperaturkoeffizient sich ziemlich genau bestimmen liess, schritten wir nun zu den definitiven Bestimmungen. Die Temperatur wurde sorgfältig auf $^1/_{10}$ Grad konstant gehalten.

Die nun bei 5, 10 und 15° ausgeführten Messungen ergaben, dass der Umwandlungspunkt, falls er vorhanden war, oberhalb 15° liegen müsse, da die Ölsäule stets, auch bei 15°, fiel. Das Sinken war indes bei dieser Temperatur so langsam, dass es nicht Wunder nehmen kann, dass es bei den ersten Messungen der Beobachtung entgangen war. Auch bei 17·25° trat noch ein Fallen ein (vgl. Tabelle 16). 17·25° ist die höchste Temperatur, bei der noch ein Sinken der Ölsäule beobachtet wurde. Bei höhern Temperaturen (19·00 und 20·00°) liess sich nach mehrern Tagen eine Änderung nicht konstatieren. Die niedrigste Temperatur, bei der wir eine Steigung feststellten, war 20·9° (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 16.

Temperatur 17·25°.

Zeit in Tagen	Stand der Ölsäule in mm
—	617·1
1	616·6
3	616·3
6	614·7
11	613·6
17	612·5

Tabelle 17.

Temperatur 20·9°.

Zeit in Tagen	Stand der Ölsäule in mm
—	686·0
½	692·7
1	700·3
2	707·1
3	712·2

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt somit zwischen 17·25 und 20·9°. Die wahrscheinlichste Lage ist auf Grund der beobachteten Erscheinungen auf 19 bis 20° zu setzen. Indes gab das Dilatometer bei Temperaturänderungen noch andere, schneller verlaufende Änderungen an, die den Eindruck erweckten, dass noch andern Komplikationen Rechnung zu tragen sei.

36. Wir haben nun ferner eine Anzahl elektrischer Serienmessungen an Amalgamelementen bei 0° angestellt, ganz in derselben Weise, wie sie früher bei 25, 30 und 35° ausgeführt waren. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Elemente in einen mit Wasser gefüllten Thermostaten aufgehängt.

Neben demselben (in gleicher Höhe) stand ein grösserer Holzkübel, der mittels eines Hebers von grosser Kapazität mit dem Thermostaten verbunden war. Der Kübel wurde mit Wasser und grössern Eisstücken gefüllt. Eine Zentrifugalpumpe, die von einem (½ pferd.) Elektromotor angetrieben wurde, pumpte das Thermostatenwasser in den Kübel, das durch den Heber in erstern zurückströmte. Die Temperatur des Thermostaten schwankte zwischen 0·2 und 0·4°. Tabelle C enthält die Versuchsergebnisse.

Das Resultat betreffs der soeben besprochenen Frage ist nicht ganz eindeutig. Auffallend, und für unsere Zwecke vielleicht wichtig, war nur die Tatsache, dass sowohl die E. K. der Elemente mit 68·2 atomprozentigem Amalgam, wie die mit 69·0 atomprozentigem einen Wert hatte, der nicht mehr vernachlässigt werden konnte.

Auffallend war es, dass die Ketten, die ein höher konzentriertes Amalgam enthalten, nicht den grössern Wert der E. K. aufweisen, sondern einen selbst etwas geringern. Die E. K.-Werte (0·11, bzw. 0·09 Millivolt) für die beiden Konzentrationen konnten als gleich betrachtet werden und müssten sich dann beziehen auf Amalgame, die in einem heterogenen Gebiete liegen, das sowohl von dem Gebiete der höher konzentrierten, als von dem der weniger konzentrierten, in dem das 10prozentige Amalgam liegt, verschieden war, mit andern Worten, es

Tabelle C.

E. K. in 0·00001 Volt von Ketten, deren einer Pol gebildet wurde von einem Amalgam, bildete mit der verzeichneten Anzahl At.-% Zink. Die Werte sind als **Temperatur 0·2°.**

Datum	7·3 At.-%		10·0 At.-%		25·4 At.-%		43·3 At.-%		56·7 At.-%		68·2 At.-%		69·0 At.-%	
	71	*72*	*73*	*74*	*41*	*2*	*43*	*44*	*45*	*46*	*27*	*28*	*63*	*64*
1910														
Febr. 25	—	—	—	—	0	−8	−8	−6	−6	−10	−7	−9	—	—
„ 26	—	—	—	—	−1	−1	−4	−2	−2	−5	4	1	—	—
„ 27	—	—	—	—	0	0	−3	−2	−3	−2	9	8	—	—
„ 28	—	—	—	—	0	0	−2	−1	−2	−1	9	10	—	—
März 1	—	—	—	—	0	0	0	−1	0	0	10	10	—	—
„ 2	—	—	—	—	0	0	0	−2	0	0	10	10	—	—
„ 3	—	—	—	—	0	−1	−1	−3	0	−1	9	8	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	0	−1	−3	0	−1	9	9	—	—
„ 5	—	—	—	—	0	0	−1	−5	−2	−1	7	6	—	—
„ 7	—	—	—	—	−1	−1	−1	−6	0	−1	9	7	—	—
„ 8	—	—	—	—	0	0	0	defekt	1	−1	11	11	—	—
„ 9	—	—	—	—	−1	−1	−1	—	0	−1	8	7	—	—
„ 10	—	—	—	—	−1	0	0	—	1	0	10	7	—	—
„ 11	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	14	15	4	2
„ 12	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	10	11	2	1
„ 13	2	0	—	—	0	—	—	—	—	—	11	11	14	5.
„ 14	1	−1	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	15	13
„ 15	−2	−1	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	12	12
„ 16	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	10	11
„ 17	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	9	9	7	7
„ 18	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	8	9
„ 19	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	9	9
„ 20	0	0	−1	1	0	—	—	—	—	—	12	12	9	9
„ 22	0	0	−1	1	0	—	—	—	—	—	9	8	9	10
„ 23	1	1	−1	1	−1	—	—	—	—	—	11	10	9	9
„ 24	0	1	2	2	0	—	—	—	—	—	11	10	9	9
„ 25	0	0	1	0	0	—	—	—	—	—	12	11	9	9
„ 26	0	0	1	0	0	—	—	—	—	—	13	12	9	9
Mittel	0	0	1	1	0	0	−1	—	0	−1	11	11	9	9
Gesamtmittel	0		1		0		−1		−0·5		11		9	

müsste ein drittes heterogenes Gebiet im Diagramm vorhanden sein. Unsere bereits genannte Fig. 8 auf S. 484 stellt einen solchen Fall dar.

37. Die Gründe, die für und wider eine solche Annahme sprachen, wollen wir im nächsten Kapitel erörtern. Hier wollen wir nur noch hinweisen auf die Messungsergebnisse, die wir an diesen Elementen bei 12·1° (Tabelle B, 12·1°), bei 25° (Tabelle A, zweite Reihe) und bei 35° (Tabelle B, 35°, zweite Reihe) erhalten haben.

Zu Tabelle B, 12·1° sei bemerkt, dass die Ketten während einer Woche auf dieser Temperatur gehalten waren, ehe wir zur Messung schritten. Den so erhaltenen Zahlen ist somit wohl ein gewisser Wert beizulegen.

Tabelle C (Fortsetzung).

das 10 Gew.-% (= 25·4 At.-%) *Zn* enthielt, und deren anderer Pol ein Amalgam positiv gerechnet, falls das sogen. 10 %-Amalgam den positiven Pol bildete.

(Die kursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Ketten.)

73·3 At.-%		75·4 At.-%	82·1 At.-%		87·7 At.-%		92·5 At.-%		96·5 At.-%		98·3 At.-%		99·4 At.-%	
65	*66*	*30*	*51*	*52*	*33*	*53*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
—	—	64	70	40	64	71	63	64	68	61	—	—	—	—
—	—	75	79	73	73	78	74	75	77	62	—	—	—	—
—	—	81	83	82	81	81	81	81	80	74	—	—	—	—
—	—	82	83	82	82	83	82	82	82	74	—	—	—	—
—	—	83	85	83	83	90	83	84	84	79	—	—	—	—
—	—	82	84	83	83	89	83	83	84	82	—	—	—	—
—	—	82	85	85	84	84	83	84	84	82	—	—	—	—
—	—	81	83	83	81	82	82	82	82	80	—	—	—	—
—	—	80	81	81	80	82	81	82	82	79	—	—	—	—
—	—	80	83	82	80	83	82	82	83	78	—	—	—	—
—	—	84	85	85	84	87	84	85	84	83	—	—	—	—
—	—	82	83	83	81	84	83	84	84	79	—	—	—	—
—	—	83	85	84	83	84	84	84	84	81	—	—	—	—
9	7	85	85	—	—	—	—	—	84	85	58	57	62	56
8	7	82	82	—	—	—	—	—	82	82	59	58	63	60
27	15	84	85	—	—	—	—	—	82	83	71	71	74	70
34	29	84	84	—	—	—	—	—	83	84	66	78	81	81
50	44	84	84	—	—	—	—	—	84	84	79	79	83	82
67	59	83	84	—	—	—	—	—	83	84	81	80	84	83
81	75	84	84	—	—	—	—	—	84	84	81	81	84	84
85	84	84	85	—	—	—	—	—	84	84	82	81	83	83
87	86	83	84	—	—	—	—	—	83	84	82	81	84	83
86	85	84	84	—	—	—	—	—	84	87	81	82	84	83
88	87	82	85	—	—	—	—	—	84	80	83	83	84	83
88	86	84	85	—	—	—	—	—	84	82	82	82	83	83
88	86	84	85	—	—	—	—	—	85	82	83	82	83	82
88	86	85	86	—	—	—	—	—	85	84	83	82	83	82
87	86	84	85	—	—	—	—	—	84	84	82	82	82	82
87	86	84	84	83	82	84	83	83	83	83	82	82	83	83
86·5		84	83·5		83		83		83		82		83	

Einer der Zwecke, den wir mit diesen Messungen verfolgten, war, zu untersuchen, ob die E. K. der Elemente, die das 68·2, bzw. 69·0 atomprozentige Amalgam enthielten, gegen 20° abnehmen würde. Wir hätten dann in derselben Weise wie beim Umwandlungspunkte bei 42·9° eine Reihe von Messungen an solchen Ketten anstellen können, die uns in den Stand gesetzt hätten, das Vorhandensein und die Lage eines Umwandlungspunktes bei 20° zu bestätigen.

Die genannten Tabellen zeigen, dass auch in dieser Richtung kein eindeutiges Resultat erhalten wurde. Bei 12·1° hat die E. K. der Elemente, die ein 69·0 atomprozentiges Amalgam enthalten, zwar einen etwas niedrigern Wert (0·075 Millivolt), die der Elemente, die ein 68·2 atom-

prozentiges Amalgam enthalten, ist aber ungefähr unverändert geblieben (0·12 Millivolt).

Bei 25° (Tabelle A, zweite Serie) geben die Elemente dieser beiden Konzentrationen Werte, die auf der Grenze liegen der hier in Betracht kommenden Werte (0·03 und 0·035 Millivolt). Selbst bei 35° war der Wert (0·01 und 0·025 Millivolt) nicht ganz auf Null gefallen.

38. Wir mussten also wegen des unsichern Verhaltens dieser Elemente Abstand nehmen von unserm Vorhaben, den Umwandlungspunkt bei 20° mit diesen Ketten näher zu untersuchen. Da wir nun aber grossen Wert darauf legten, in irgend einer Weise eine Bestätigung unserer Dilatometerversuche zu erhalten, sind wir zu unserm Ausgangspunkt zurückgekehrt und haben neue Bestimmungen ausgeführt an Elementen mit zwei 10 prozentigen Amalgampolen, von denen bei tieferer Temperatur einer stabil, der andere metastabil war. Sollten diese beiden Zustände ihren Umwandlungspunkt bei 20° haben, so müsste die E. K. der Elemente bei 20° gleich Null werden.

Wir führten die betreffenden Versuche mit gewöhnlichen H-förmigen Elementen aus. Sie wurden an beiden Seiten mit 10 prozentigem Amalgam beschickt und während zwölf Tagen in Eis gestellt. Sodann wurde der eine Schenkel in Wasser von 40°, der andere in Eiswasser getaucht. Man überlies die Elemente nun während ein bis zwei Stunden sich selbst. Sodann wurde die E. K. der Ketten bei mehrern Temperaturen zwischen 0 und 25° gemessen. Bei jeder Temperatur wurde so lange gewartet, bis die E. K. während einiger Zeit unverändert blieb. Die Wahl dieser Zeit wurde beherrscht von der Temperatur, sowie von der Umwandlungsgeschwindigkeit im metastabilen Amalgam. Bei Nullgrad wurde nur kurze Zeit gewartet, bei höherer Temperatur länger, je nachdem dieselbe näher zu 20° lag.

Oberhalb 20° wartete man nur sehr kurze Zeit, da hier die Umwandlung sichtbar schnell vorwärtsschreitet. Bei 25° z. B. waren die notierten Werte für die Kette *1c*, sofort nachdem die Temperatur auf 25° gestiegen war, mit Zwischenpausen von einigen Minuten: —2, —4, —6, —4, —3, —2 usw. Ehe die E. K. also bei 25° einen konstanten Wert erreicht hatte, trat die Umwandlung bereits ein. Wir notieren als Endwert —6, da dies der beobachtete Höchstwert ist. Ohne Zweifel ist er etwas zu niedrig.

Die obigen Ausführungen genügen, um die Bedeutung der in Tabelle 18 zusammengestellten Werte zu beleuchten. Zweifelsohne sind es nur sehr grob annähernde Werte, wenn man sie unsern andern Messungsergebnissen gegenüberstellt. Die Übereinstimmung der Zahlen

bei einer selben Temperatur lässt denn auch manchmal zu wünschen übrig.

Tabelle 18.

E. K. in 0·00001 Volt bei verschiedenen Temperaturen von Ketten mit zwei 10%igen Amalgampolen, von denen einer sich bei 0°, der andere bei 25° im stabilen Zustande befindet.

Der erstgenannte Pol wird positiv gerechnet.

Nummer der Kette	0·2°	5·0°	10·5°	15·5°	16·5°	17·5°	18·5°	21·0°	25·0°
1a	33	—	16	—	—	1·5	—	—	—
1b	32	—	15	8	6	3·5	2	—	—9
1c	26	19	9	6	4	2	1·5	—2	—6
1a	26	19	10	7	4	3	2	—2	—8
Mittel	29·2	19·0	12·5	7	4·7	2·5	1·8	—2	—7·7

So fanden wir bei 0·2° zu unserer Überraschung zweimal eine höhere Zahl als in Tabelle 13 und auch hier bei den andern Bestimmungen für den Maximalwert bei Nullgrad gefunden wurde. Wir hatten diesen Wert (0·26 Millivolt) als feststehend betrachtet, da er bei den in Tabelle 13 zusammengestellten Messungen während so langer Zeit konstant geblieben war. Wir haben indes, ohne weiter die Grösse der Abweichungen in Betracht zu ziehen, für jede Temperatur einen Mittelwert berechnet und diese Mittelwerte in Fig. 6 graphisch dargestellt.

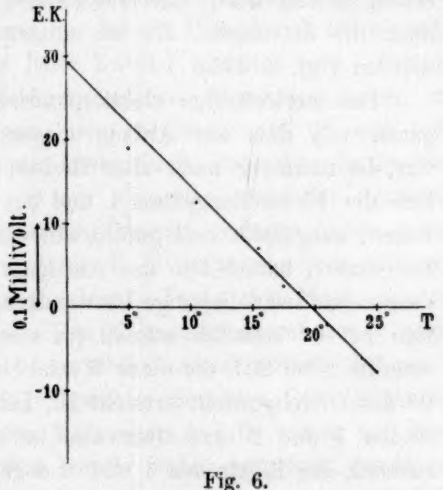


Fig. 6.

Es lässt sich bereits aus der Tabelle ersehen, und das Diagramm (Fig. 6) zeigt es noch schärfer, wie diese Bestimmungen an den teilweise metastabilen Ketten ganz sicher den Beweis liefern, dass nicht eine Verschiebung der Konzentration von Mischkristallen, sondern nur das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes bei 20° im 10proz. Amalgam die Erscheinungen erklären kann. Da das Amalgam oberhalb und unterhalb dieser Temperatur aus zwei Phasen besteht, so findet in diesem Punkte Koexistenz zwischen drei Phasen statt. Die Temperatur von 20° bildet also über ein grösseres Konzentrationsgebiet eine Umwandlungstemperatur. Was nun die genaue Lage dieses Punktes betrifft, so lässt sich feststellen, dass auch diese Bestimmungen in Über-

einstimmung mit den Dilatometerversuchen auf eine Temperatur von etwas unter 20° führen. Wir werden also hier und fernerhin sprechen von dem Umwandlungspunkte bei 20°; derselbe könnte indes wohl einen Grad tiefer liegen.

39. Als wir die Kette *1a* bei 17·5° gemessen hatten (vgl. Tabelle 18, erste Bestimmungen an *1a*), kühlten wir sie wieder auf 0° ab, um festzustellen, ob auch jetzt wieder der Wert 0·26, bzw. 0·33 Millivolt erreicht werden würde. Nach einer Stunde war die E. K. 0·08 Millivolt, nach zwölf Stunden 0·20 Millivolt usw., so dass es etwa dreiviertel bis einen Tag dauerte, bis die E. K. ihren Maximalwert (0·30 Millivolt) erreicht hatte.

Diese Erscheinung scheint uns dahin erklärt werden zu müssen, dass zwischen 25 und 0° zwei Einflüsse sich geltend machen, die das Verhalten des 10proz. Amalgams komplizieren. Erstens die Umwandlungstemperatur bei 20°, zweitens aber die Konzentrationsänderungen der vorhandenen Mischkristalle. Die Gleichgewichtseinstellung dieser letzten Umwandlung ginge dann unterhalb 20° sehr langsam vor sich, die der ersten jedoch noch viel langsamer[1]). In dieser Weise erklären sich auch die Störungen, die bei unsern Dilatometerversuchen beobachtet wurden (vgl. S. 475).

Das merkwürdige elektromotorische Verhalten des 10 proz. Amalgams, von dem am Anfang dieses Kapitels (vgl. S. 471) die Rede war, ist nunmehr nach allen Richtungen aufgeklärt. Wir hatten nämlich die Elektrodengefässe 1 und 2, als sie aus dem Eise genommen waren, ausgespült und gefüllt mit einer Zinksulfatlösung von Zimmertemperatur, hatten also das Amalgam auf etwa 18° erwärmt. Infolgedessen war zwar diejenige Umwandlung eingetreten, deren Gleichgewicht sich bei 0° ziemlich schnell (in einem Tage etwa) einstellt; die Umwandlung bei 20°, die einer Woche bis zehn Tagen Zeit bedarf, ehe bei 0° das Gleichgewicht erreicht ist, hatte nicht stattgefunden. Die Elektroden 1 und 2 erreichten also in einem Tage ihren Gleichgewichtszustand, die Elektroden 4 und 6 dagegen blieben zunächst unverändert und waren erst nach neun Tagen in denselben Zustand übergegangen.

Auf Grund der in diesem Kapitel mitgeteilten Versuche schliessen

[1]) Man könnte die Unterstellung machen, dass sich das Phasengleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase erst nach einem Tage einstellte. Dies halten wir indes für unwahrscheinlich, weil erstens lokale elektrische Ströme dieses Gleichgewicht an der Oberfläche des Amalgams schnell herbeiführen werden. Zweitens müssten, falls dieser Einfluss vorhanden wäre, viel grössere Abweichungen vorkommen, wie sich leicht aus einer kleinen Berechnung ergibt, die die von Cohen und Inouye bestimmte Schmelzkurve zum Ausgangspunkte nimmt.

wir: In dem *Hg—Zn*-Diagramm ist unweit 20° ein Dreiphasengleichgewicht vorhanden, das 10gewichtsproz. Amalgam hat dort also einen Umwandlungspunkt. Ferner glauben wir, dass wahrscheinlich geworden ist, dass zwischen 20 und 0° eine Konzentrationsverschiebung in den vorhandenen Mischkristallen stattfindet, die sich auf elektromotorischem Wege nachweisen lässt.

Fünftes Kapitel.

Das Schmelzdiagramm der Zinkamalgame.

40. Wir haben bereits oben die Tabellen A, B und C erörtert und die darin enthaltenen Werte einige Male benutzt. Ehe wir nun diese Werte weiter zur Konstruktion eines Schmelzdiagramms der Zinkamalgame verwenden, wollen wir ganz kurz einiges über den Wert sagen, der jeder der erhaltenen Zahlen beizulegen ist. Nach dem im vorangehenden Kapitel Mitgeteilten ist hier ohne Zweifel eine nähere Motivierung am Platz für die Tatsache, dass wir bei den Messungen bei 0° das „Normalamalgam" als stets „richtig" betrachtet haben, da es sich ja bei dieser Temperatur nicht sofort im stabilen Zustande befindet.

An der Hand der Zahlenwerte der Tabelle C lässt sich indes nachweisen, dass in dieser Hinsicht jeder Zweifel hinfällig wird. Sowohl die dilatometrischen wie die elektromotorischen Messungen haben ergeben, dass das 10proz. Amalgam beim Abkühlen auf 0° sehr bald sich umzuwandeln anfängt, und die beobachteten Tatsachen lassen sich denn auch keineswegs reimen mit der Annahme, dass das Amalgam während eines Monats im metastabilen Zustand verharrt haben sollte. Nun zeigen aber alle Elemente, deren E. K. während einer solangen Zeit gemessen wurde, bereits nach einigen Tagen den Wert, den sie am Ende dieser Zeit aufweisen. Das „Normalamalgam" muss somit innerhalb einiger Tage den bei 0° stabilen Zustand erreicht haben.

Für die Messungen bei 12·1° bestehen derartige Schwierigkeiten nicht, da die Elemente nach den Messungen bei 0° sofort auf diese Temperatur gebracht wurden. Wie bereits früher mitgeteilt wurde, erhielt man sie während sechs Tagen auf dieser Temperatur, ehe die Messungen ausgeführt wurden.

41. Ein zweiter Punkt, den wir kurz besprechen wollen, ist folgender: Die Erfahrung mahnt zur Vorsicht, wenn es sich darum handelt, aus Potentialmessungen an festen Legierungen Schlüsse zu ziehen. Wir haben in dieser Richtung auch einige Erfahrungen gemacht bei den Zinkamalgamen, wo es den Einfluss des „Abschreckens" auf das elektromotorische Verhalten des betreffenden Amalgams betrifft. Als Beispiel

führen wir den folgenden Fall an: Wie bereits oben mitgeteilt wurde (vgl. S. 455), wurde Kette *9* mit 75·4 atomproz. Amalgam beschickt, indem man dieses Amalgam in geschmolzenem Zustande in das Gefäss brachte. Wenn auch dieses letztere dabei auf 100° erwärmt war, so ist dennoch die Abkühlung des Amalgams eine ziemlich plötzliche gewesen, da sein Schmelzpunkt bei 320° liegt. Das Element *9* wurde bei allen Temperaturen zusammen mit den andern Ketten gemessen. Wir glaubten, dass die Abweichungen, die es zeigte, einer Konzentrationsänderung bei der Herstellung zuzuschreiben waren. Da sich nun bei der Analyse des Amalgams (vgl. S. 457) herausstellte, dass die Konzentration des Amalgams fast dieselbe war wie die des Amalgams der Kette *30*, so ist es wohl als sichergestellt zu betrachten, dass das „Abschrecken" die Ursache der Abweichungen der Kette *9* war. Deshalb ist es bemerkenswert, dass die Konstanz dieses Elements bei bestimmter Temperatur nicht weniger gut war als die der übrigen Elemente. In Tabelle 19 sind die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte der E. K. des Elements *9* zusammengestellt. Sie wurden in der früher angegebenen Weise berechnet.

Tabelle 19.

E. K. in 0·00001 Volt der Elemente *9* und *30*.

Temperatur	75·3 At.-% *9*	75·4 At.-% *30*
50°	— 2	— 2
35	1	2
25	6	16
12·1	40	47
0·2	40	84

In der Tabelle sind ebenfalls die Ergebnisse für Kette *30* aufgenommen. Es zeigt sich, dass bei niedern Temperaturen der Unterschied nicht gering ist. Bei höherer Temperatur verhält sich das abgeschreckte Amalgam den andern analog: die E. K. fällt, wenn die Temperatur sich 42·9° nähert. Dies ist indes nicht auffallend. Das Amalgam der obern Schicht hatte eine Konzentration, die wahrscheinlich etwas geringer war, als der Kurve *ME* (Fig. 8) entspricht. Da nun aber die Amalgame von fast allen Konzentrationen oberhalb 42·9° in dasselbe Gebiet fallen wie das „Normalamalgam", so muss oberhalb dieser Temperatur auch die E. K. dieser Werte gleich Null werden.

Aus dieser letzten Tatsache lässt sich ersehen, dass, wenn auch der absolute Wert der übrigen von uns gefundenen Zahlenwerte infolge des genannten störenden Einflusses sich etwas geändert haben

sollte, der allgemeine Charakter der Erscheinungen dadurch nicht beeinflusst wird. Wir glauben indes, dass die sorgfältig gekühlten Amalgame Potentiale hatten, die nicht weit entfernt sind von denen, die der Gesamtkonzentration der Masse entsprechen. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen allen so behandelten Amalgamen führt uns zu dieser Schlussfolgerung. Die grösste Abweichung zwischen den Mittelwerten der langsam gekühlten, gepulverten Amalgame von 82·1, 87·7, 92·5, 96·5 und 98·3 Atomprozenten beträgt nur ein einziges Mal 0·025 Millivolt.

42. Wir haben nun unter Zugrundelegung der gefundenen Gesamtmittelwerte Kurven konstruiert, die bei einigen Temperaturen den Zusammenhang zwischen der E. K. und der Konzentration der betreffenden Amalgame angeben. Zur bequemern Übersicht haben wir diese Kurven für die verschiedenen Temperaturen in Fig. 7 zusammengestellt und darin die Punkte angegeben, die zur Konstruktion der Kurven verwendet wurden. Die Lage dieser Punkte in Fig. 7 sowie die oben bereits beschriebenen Versuche führten uns zur Konstruktion des in Fig. 8 wiedergegebenen Zink—Quecksilberdiagramms. Die Konzentrationen, die den in Fig. 8 auf den horizon-

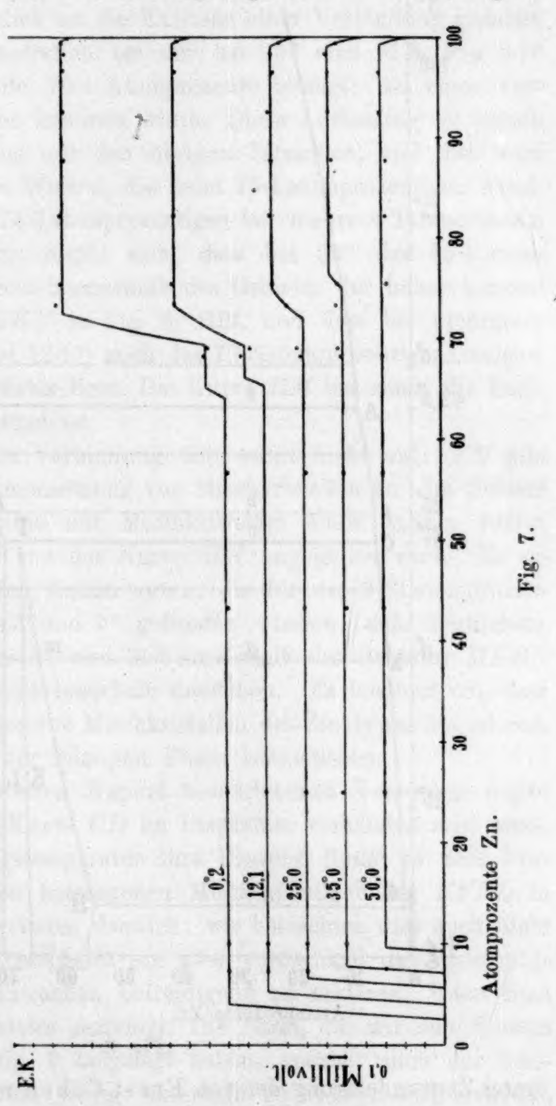


Fig. 7.

talen Linien eingezeichneten Punkten entsprechen, entsprechen denen der Punkte in Fig. 7.

Die in Fig. 8 gezeichnete Schmelzkurve ist konstruiert worden

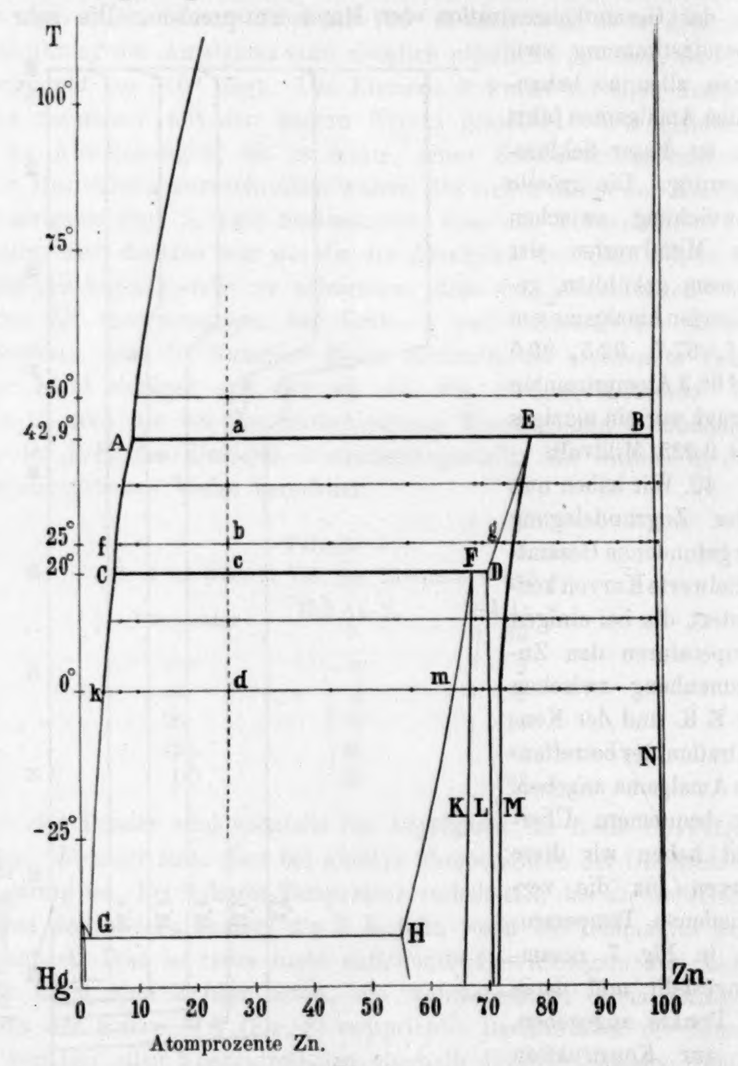


Fig. 8.

unter Zugrundelegung der von Ernst Cohen und Katsuji Inouye erhaltenen Zahlenwerte. Nur sind bei *A* und *C* beliebige, kleine Knicke gezeichnet, die im Zusammenhang mit dem oben Mitgeteilten vorhanden sein müssen.

Aus den im dritten Kapitel beschriebenen Erscheinungen ergibt sich die Lage der Kurve *AB*. Es steht fest, dass diese sich bis zu sehr hohen Konzentrationen erstreckt.

43. Im Zusammenhang mit dem Ergebnis der Messungen bei 25° haben wir einen Augenblick an die Existenz einer Verbindung gedacht, da die niedrigste Konzentration bei der bei 25° eine E. K. von 0·16 Millivolt beobachtet wurde, 75·4 Atomprozente beträgt, die einer Verbindung Zn_3Hg sehr nahe kommen würde. Diese Auffassung ist jedoch nicht in Übereinstimmung mit den übrigen Tatsachen, und dies wird speziell deutlich aus den Werten, die beim 75·4 atomprozentigen Amalgam bei 35°, sowie am 73·3 atomprozentigen bei mehrern Temperaturen gefunden wurde. Daraus ergibt sich, dass bei 35° das 75·4 atomprozentige Amalgam bereits ausserhalb des Gebietes der höher konzentrierten Amalgame (*MEBN* in Fig. 8) fällt, und dass bei niedrigern Temperaturen (bereits bei 12·1°) auch das 73·3 atomprozentige Amalgam innerhalb desselben Gebietes liegt. Die Kurve *EM* hat somit die Lage, die in der Figur gezeichnet ist.

Eine an sich stabile Verbindung tritt somit nicht auf; *EM* gibt die veränderliche Zusammensetzung von Mischkristallen an. Im Gebiete *MEBN* koexistieren diese mit Mischkristallen einer andern Reihe, deren Zusammensetzung von der Kurve *BN* angegeben wird. Es ergibt sich nämlich aus den Zahlenwerten, die für das 99·4 atomprozentige Amalgam bei 35, 25 und 0° gefunden wurden, aufs deutlichste, dass dieses Amalgam bei 35 und 25° ausserhalb des Gebietes *MEBN* liegt, bei Nullgrad dagegen innerhalb desselben. Es leuchtet ein, dass sich hier bei *B* eine Reihe von Mischkristallen des Zinktypus anschliesst, die oberhalb 42·9° mit der flüssigen Phase koexistieren.

44. Aus den im vierten Kapitel beschriebenen Versuchen ergibt sich, dass bei 20° eine Kurve *CD* im Diagramm vorhanden sein muss. Dass diese Umwandlungstemperatur ihre Ursache findet in dem Vorhandensein eines zweiten heterogenen Mischkristallgebietes *KFDL* in Fig. 8, ist nicht ohne weiteres deutlich; wir betrachten dies auch nicht als sicher bewiesen. Es erscheint uns aber vorderhand nur dann möglich, die beobachteten Tatsachen befriedigend zu erklären, wenn man die Existenz dieses Gebietes annimmt. Die Form, die wir den Kurven für 0·2 und 12·1° in Fig. 7 beigelegt haben, speziell auch der horizontale Teil, der sich ein wenig unterhalb 70 Atomprozent erstreckt, ist wohl die am meisten wahrscheinliche; sie führt am einfachsten zur Verbindung der ermittelten Punkte. Die horizontalen Strecken entsprechen dem Gebiete *KFDL* in Fig. 8.

45. Um den Gang der Kurven in Fig. 7 mit voller Sicherheit festzulegen, müssten auch Werte der E. K. von Elementen bekannt sein, die sich auf andere Amalgame in diesem Konzentrationsgebiete beziehen. Auffallend ist (Fig. 7), dass gerade das Amalgam, dessen Potentialdifferenzen bei 0 und 12·1° als Grundlage zur Konstruktion des horizontalen Teiles der Kurven für diese Temperaturen benutzt wurden (das 69·0 atomprozentige), bei andern Temperaturen ebenfalls geringe Abweichungen aufweist. Auch das 73·3 atomprozentige Amalgam liefert bei 35° einen etwas abweichenden Wert.

Wir haben mehrere Schemata für unser Diagramm ausgearbeitet, um auch diese kleinen Abweichungen zu erklären. Da indes keines derselben völlig befriedigte und das hier gegebene den Tatsachen am besten entspricht, so wollen wir nicht näher auf diese Betrachtungen eingehen[1].

Den untern Teil des Diagramms, dessen Form mit der Existenz eines Eutektikums zusammenhängt, haben wir in der in Fig. 8 angegebenen Weise gezeichnet, da auf Grund einiger Bestimmungen von Tammann[2] das Vorhandensein eines Eutektikums als sichergestellt betrachtet werden kann.

46. Wir möchten aber darauf hinweisen, dass unserer Meinung nach die Existenz eines Umwandlungspunktes bei 20° nicht zweifelhaft ist. Wir haben in Fig. 8 die Kurven, deren Lage uns sicher erscheint, etwas voller gezeichnet. Auch die Kurven ED und BN gehören hierzu.

Wir wollen hier nicht weiter eingehen auf den Zusammenhang, der zwischen den ältern Untersuchungen auf diesem Gebiete[3] und den unserigen besteht, ebenso wenig auf die Erklärung, die die letztern für erstere zu liefern imstande sind. Dass man beim Abpressen der Amalgame Verbindungen wie Zn_2Hg darzustellen geglaubt hat[4], nimmt nicht Wunder.

In dem nächsten Kapitel, in dem wir das Verhalten des Zinkamalgams im Clarkschen Normalelement behandeln wollen, werden noch einige der ältern Probleme näher erörtert werden.

---

[1] Die von Willows erhaltenen Resultate weisen darauf hin, dass völlige Aufklärung vielleicht zu erwarten ist von der Bestimmung der Leitfähigkeit verschieden konzentrierter Amalgame. Dabei wären dann die von Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 397 (1906); **54**, 58 (1907) aufgefundenen Regelmässigkeiten zu verwenden, wenn es nämlich möglich ist, die technischen Schwierigkeiten zu überwinden.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 443 (1889).

[3] Vgl. auch Bibliographie der Metallegierungen von M. Sack, Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 249 (1903).

[4] Joule, Chem. Gaz. 1850, 339; Institut 1850, 327. Vgl. Jahresber. d. Chem. 1850, 333.

Sechstes Kapitel.

Das Zinkamalgam im Clarkschen Normalelement.

47. Bringt man das 10 gewichtsprozentige Amalgam, wie es im Clarkschen Element zur Verwendung gelangt, im geschmolzenen Zustand in das Element und lässt es abkühlen, so hat man oberhalb 42·9° ein heterogenes Amalgam, das aus einer metallischen Lösung besteht und aus Mischkristallen des Zinktypus, die sehr wenig Quecksilber enthalten. Unterhalb 42·9° wandeln diese Mischkristalle unter Mithilfe der flüssigen Phase sich um in Mischkristalle, die einer andern Reihe angehören. Ihr Quecksilbergehalt ist bedeutend höher, und ihre Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen wird in unserer Fig. 8 durch die Kurve *ED* dargestellt.

Diese Umwandlung geht, wie unsere dilatometrischen und elektromotorischen Messungen ergeben haben, ziemlich schnell vor sich, so dass man sie bei 25° nach einem Tage ganz sicher, wahrscheinlich selbst nach kürzerer Zeit, als völlig beendet betrachten kann. Das Vorhandensein des Umwandlungspunktes bei 42·9° im 10 prozentigen Amalgam wird somit im allgemeinen auf die E. K. des bei tiefern Temperaturen benutzten Clarkschen Elements keinen störenden Einfluss ausüben können. Da sich ferner der Verwendung bei höhern Temperaturen der Umwandlungspunkt des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei 38° in den Weg stellt, wird die genannte Umwandlung des Amalgams die Brauchbarkeit des Clarkschen Elements nicht beeinflussen.

Kühlt man das Normalelement unterhalb 20° ab, so treten zwei Komplikationen ein: a. Die Mischkristalle der Reihe *ED* wandeln sich (unter Mithilfe der flüssigen Phase) in die der Reihe *FH* um. Diese Umwandlung verläuft sehr langsam. Nach unsern ersten Beobachtungen (Tabelle 13, S. 472) dauerte es bei Nullgrad wenigstens neun Tage, ehe sie ganz beendet war; bei den Serienmessungen der Amalgamelemente bei Nullgrad (Tabelle *C*) scheint sie in zwei bis drei Tagen zu Ende gegangen zu sein. Bei Temperaturen oberhalb Nullgrad geht die Umwandlung noch viel langsamer vor sich und dürfte dann eine sehr lange Zeit beanspruchen.

b. Das Einstellen der Gleichgewichtskonzentration der Mischkristalle unterhalb 20° (Reihe *FH*) vollzieht sich bei fallender Temperatur ziemlich langsam. Es erfordert z. B. beim Abkühlen von 18 auf etwa 0° einen Tag. (Vgl. den Schluss des vierten Kapitels, S. 480.) Selbstverständlich ist die unter a. genannte Umwandlung die am meisten störende. Wenn man ein 10 prozentiges Amalgam von 25 auf 15°, bzw. auf 10°

abgekühlt hat, ist man nach einiger Zeit ganz im Ungewissen darüber, in welchem Zustande es sich befindet. Aus Willows Beobachtungen ergibt sich, dass es bei Zimmertemperatur oft sechs Wochen dauern kann, ehe das Amalgam seinen stabilen Zustand erreicht; unsere Dilatometerbestimmungen haben die Langsamkeit dieser Umwandlung bei 15° völlig bestätigt.

48. Wir möchten speziell auf die Bedeutung hinweisen, die den Zahlen der Tabelle 18 sowie der Kurve in Fig. 6 beizulegen ist. Ein Clarksches Element, das das unterhalb 20° metastabile Amalgam enthält, wird (unterhalb 20°) eine grössere E. K. aufweisen als ein solches, das das stabile Amalgam enthält. Aus unserer Fig. 6 lässt sich nun für eine bestimmte Temperatur unterhalb 20° der Wert der Abnahme der E. K. des Clarkschen Elements ablesen, die eintreten wird, wenn man die Kette von einer Temperatur oberhalb 25° auf die betreffende Temperatur abkühlt.

49. Es ist wohl auch diese langsame Umwandlung zum Teil die Ursache der bekannten Langsamkeit, mit der z. B. nach Kahle[1]) die E. K. des Clarkschen Elements Temperaturänderungen folgt. Die von diesem Forscher beobachteten Abweichungen sind indes zu gross, um sich ganz in dieser Weise erklären zu lassen. Zum grössten Teil sind sie wohl auf Rechnung zu setzen der langsamen Gleichgewichtseinstellung zwischen dem festen Zinksulfat und seiner gesättigten Lösung, wie auch von andern Forschern festgestellt wurde.

50. Sollte es sich darum handeln, die E. K. des Clarkschen Elements zwischen 0 und 20° ganz genau zu bestimmen, so müsste man es zunächst während längerer Zeit auf Nullgrad abkühlen, um es erst dann auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Dieser Weg wurde selbstverständlich bei frühern Bestimmungen nicht befolgt. Die bis dahin ermittelten Temperaturkoeffizienten, bei deren Feststellung dieser Weg nicht eingeschlagen wurde, werden denn auch zu Präzisionsbestimmungen nicht mehr verwendet werden dürfen. Formeln, die aus Bestimmungen abgeleitet sind, welche nicht weit unterhalb 20° und darüber ausgeführt wurden, könnten vielleicht oberhalb 20° gültig sein. So z. B. die von Kahle[2]), die aus Messungen bei Temperaturen von 12 bis 20° bei steigenden und fallenden Temperaturen abgeleitet wurden. Später hat er indes die Formel auf Temperaturen bis Nullgrad ausgedehnt[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. Instrum. **12**, 117 (1892); Wied. Ann. N. F. **51**, 174 (1894).
[2]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Ann. N. F. **51**, 174 (1894).
[3]) Zeitschr. f. Instrum. **18**, 161 (1898); Wied. Ann. N. F. **65**, 926 (1898).

51. Es ist nicht immer leicht, aus den erläuternden Mitteilungen bei Untersuchungen zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten des Clarkschen Elements einen Schluss zu ziehen auf den Zustand, in dem sich das Amalgam während der Messungen befand. So teilen z. B. Callendar und Barnes[1]) mit, dass sie ihre Ketten während 24 Stunden im schmelzenden Eise hielten und bzw. nach 6, 18 und 24 Stunden nach Anfang der Abkühlung die E. K. derselben bestimmten. Sodann hielten sie die Elemente während 24 Stunden auf 5°, dann während derselben Zeit auf 10° usw. Es hängt nun ganz von der Vorgeschichte des Amalgams ab, in welchem Zustand es sich während der Messungen befand. Aus den Angaben von Callendar und Barnes ergibt sich, dass ihre Elemente zuvor auf 15° gewesen waren. Dann fragt es sich aber, ob sie nicht kurze Zeit zuvor auf 25° gebracht waren usw.

Kahle hielt seine Ketten während viel längerer Zeit auf konstanter Temperatur, so dass hier die Wahrscheinlichkeit grösser ist, dass die Messungen unterhalb 20° mit stabilem Amalgam ausgeführt wurden.

Die Resultate der genannten Autoren gehen denn auch auseinander, und zwar gerade in dem Temperaturgebiet unterhalb 20°.

Callendar und Barnes sagen[2]): „Having satisfied ourselves by various preliminary trials that the crystal cells were practically free from diffusion-lag, and finding that the temperature coefficient between 15 and 0° appeared to be somewhat higher than that given by Kahle and other authorities, we determined to make a systematic series of observations under definite and uniform conditions."

Setzt man die Resultate nebeneinander, wie Jaeger es in seinem Werke: „Die Normalelemente" tut[3]) (vgl. Tabelle 20), so ersieht man, dass bei 0° die Abweichung zwischen den Messungen der genannten Autoren selbst dem Zahlenwerte nach dem mehrfach von uns gefundenen Werte (0·26 Millivolt) gleich ist.

Tabelle 20.
$E_t - E_{15}$ für Clarksche Elemente in Millivolt.

Temperatur	Reichsanstalt	*Callendar* und *Barnes*
0°	+ 16·41*	+ 16·67
10	+ 5·78	+ 5·84
15	0	0
20	— 6·12	— 6·15
30	— 19·42	— 19·40

[1]) Proc. Roy. Soc. **62**, 129 (1897).
[2]) Proc. Roy. Soc. **62**, 128 (1897).
[3]) Proc. Roy. Soc. **62**, 61 (1897).

Zu dieser Tabelle gibt Jaeger bei der von uns mit einem * vermerkten Zahl folgende Fussnote: „Diese Zahl ist direkt beobachtet, aus der Formel ergibt sich infolge der Abrundung der Werte + 16·28“. Die relativ grosse Abweichung von 0·13 Millivolt zwischen dem beobachteten und dem aus der Temperaturformel der E. K. berechneten Werte ist nun so zu erklären, dass diese Temperaturformel dem Tatbestande nicht entsprechen kann, da es nicht möglich ist, mittels einer kontinuierlich verlaufenden Funktion, wie sie von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt u. a. gegeben wird, den tatsächlich diskontinuierlichen Gang der E.K. mit der Temperatur darzustellen, der eine Folge des eigentümlichen Verhaltens des Amalgams ist.

52. Der auf S. 487 unter b. genannte Einfluss wird im allgemeinen wohl nicht so störend auf die Resultate eingewirkt haben. Dennoch findet man in der Literatur auch Tatsachen, die darauf hinweisen, dass diese Erscheinung, obwohl nicht verstanden, dennoch bereits beobachtet wurde. Als Kahle das Zurückbleiben der englischen (*B-O-T*) Ketten und der Feussnerschen Normalen bei Temperaturänderungen einer Besprechung unterzog[1]), wies er darauf hin, dass diese Erscheinung bei den H-förmigen Elementen nur schwach auftritt. Nachdem er mitgeteilt hat, dass sich diese Schwierigkeit bei fallender Temperatur weniger stark geltend macht, sagt er: „Für die H-förmigen Elemente scheint die E. K. sogar den berechneten Werten voranzueilen.“

Diese Tatsache lässt sich nun dahin erklären, dass infolge der Nichteinstellung des Mischkristallgleichgewichts die E. K. des Elements beim Abkühlen etwas zu gross wird. Kahle schiebt diese Erscheinung, wohl einigermassen „pour le besoin de la cause“, auf Rechnung von Unregelmässigkeiten in der Temperatur.

So finden Callendar und Barnes[2]) stets einen Unterschied zwischen den Werten der E. K. des Clarkschen Elements nach sechs Stunden und denen nach 18 und 24 Stunden. Der Unterschied ist sehr gering, doch scheint er uns nicht, wie Callendar und Barnes glauben, von einem konstanten Fehler in der Temperaturmessung bedingt zu sein[3]).

53. Wir könnten in dieser Weise fortfahren und mehrere Mit-

---

[1]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Ann. N. F. **51**, 174 (1894).

[2]) Proc. Roy. Soc. **62**, 129 (1897).

[3]) Da wir nicht bei allen Temperaturen so lange warteten wie Callendar und Barnes, ist auch unsere Tabelle 18 auf S. 479 an manchen Stellen von solchen Fehlern affiziert. Die von Callendar und Barnes beobachteten Abweichungen betragen indes nur 0·02 Millivolt.

teilungen aus der Literatur analysieren. Es war uns indes nur daran gelegen, hier einige Beispiele zu geben.

54. Nach unsern Versuchen wandelt sich das 10proz. Amalgam oberhalb 20° (und zwar von 21 bis 22° an) ziemlich schnell in den bei diesen Temperaturen stabilen Zustand um. Auch ein langsames Einstellen der Mischkristallgleichgewichtskonzentration lässt sich oberhalb 20° nur wenig beobachten, falls die Temperaturänderungen nicht zu schnell stattfinden. Hat man also das Clarksche Element längere Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und bringt man es auf 25°, so wird es (insofern es das Amalgam betrifft) schon nach relativ kurzer Zeit (einigen Stunden) eine konstante, der betreffenden Temperatur entsprechende E. K. erreichen.

Soll das Clarksche Element zu Präzisionsmessungen verwendet werden, so wird man es im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb 20° anwenden müssen; dabei ist dann eine Temperaturformel zu benutzen, die nur aus Messungen oberhalb 20° abgeleitet ist.

Da nun die Formel, die Jaeger in seinem Werke: „Die Normalelemente", auf S. 61 zitiert, diesen Anforderungen nicht genügt, wird man sie auch nicht zur Berechnung der E. K. des Clarkschen Elements oberhalb 20° benutzen können. Dem Tatbestande am nächsten kommt vielleicht die Formel, die Callendar und Barnes gegeben haben, gerade aus dem Grunde, dass sie für Temperaturen unterhalb 20° unrichtig ist, und, wie wir nachgewiesen haben, die Grösse und die Richtung der Abweichungen darauf hindeuten, dass sie abgeleitet wurde aus Messungen, bei denen das Amalgam sich auch bei tiefern Temperaturen in dem oberhalb 20° stabilen Zustand befand. Auch die erste Formel von Kahle wird vielleicht benutzt werden können. Sicherheit in dieser Richtung besteht indes nicht.

Soll das Clarksche Element dennoch unterhalb 20° benutzt werden, so ist es entweder während sehr langer Zeit auf 15° zu halten, oder, und nur dieser Weg ist absolut sicher, es ist wenigstens während zehn Tagen in Eis zu halten. Sodann kann man es bei allen Temperaturen unterhalb 20° benutzen. In diesem Falle ist dann aber eine Temperaturformel zu verwenden, die nur aus Beobachtungen unterhalb 20° abgeleitet ist. Beim Gebrauch des Elements unterhalb 20° hat man aber stets darauf zu achten, dass sich die Mischkristallgleichgewichtskonzentration einstellt. Hält man also beim Gebrauch unterhalb 20°, auch beim Befolgen obiger Vorschrift, die Temperatur nicht z. B. einen Tag zuvor sehr konstant, so haben die Bestimmungen für Präzisionsmessungen keinen Wert.

Wir möchten aber betonen, dass die Abweichungen einen geringen absoluten Wert haben. Über die Abweichungen, die der Umwandlungspunkt herbeiführt, siehe man Fig. 6.

Die Abweichungen, die das Nichterreichen der Mischkristallgleichgewichtskonzentration bedingt, sind nach unsern Beobachtungen auf S. 480 bei einer Temperaturänderung von 18 auf 0° nicht grösser als 0·20 Millivolt.

Gerade bei Präzisionsmessungen spielt das Clarksche Element eine wichtige Rolle, und für diese gilt das oben Gesagte.

Nur zwischen 20 und 38° ist das Element ohne besondere Kautelen brauchbar, falls man eine richtige Temperaturformel anwendet.

55. Unsere Untersuchungen führen nicht zu einem Vorschlag, um die bis dahin verwendete Konzentration des Zinkamalgams zu ändern. Ein mehr verdünntes Amalgam würde vielleicht unterhalb 20° den stabilen Zustand etwas schneller erreichen, die grössere Schwierigkeit aber, die Diskontinuität der E. K. bei Temperaturänderungen, wird indes bestehen bleiben.

56. Eine alte Frage, die durch unsere Untersuchungen gleichfalls erledigt ist, ist die, ob die so häufig beobachtete Erscheinung, dass das Potential des festen Zinks beim Amalgamieren zunimmt, tatsächlich einer Veränderung des Metalles entspricht, oder ob sie nur den Verunreinigungen des festen Metalles zuzuschreiben ist. Unsere Fig. 8 beantwortet diese Frage sofort, und zwar in dem Sinne, dass die Änderung des Potentials tatsächlich einer Veränderung im Metall entspricht. Seit Reinders[1]) Mitteilungen liegt hierin nichts Auffallendes. Es ist somit nicht richtig, wenn man glaubt, dass amalgamiertes Zink dasselbe Potential hat wie das reine Metall (wie Lindeck[2]) und viele andere Autoren annehmen). Ebensowenig ist die bisher herrschende Auffassung richtig, dass das 10 prozentige Amalgam dasselbe Potential aufweist, wie reines Zink.

Zusammenfassung.

Die oben beschriebene Untersuchung befasst sich mit dem Verhalten der Zinkamalgame, speziell auch, was ihre Verwendung im Clarkschen Normalelement betrifft.

Nach einer kurzen Auseinandersetzung des Problems im ersten Kapitel wurden im zweiten Kapitel einige experimentelle Daten behandelt. Das dritte und vierte Kapitel enthält unsere weitern Versuchsergebnisse.

---

[1]) Verslagen kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **11**, [1] 121 (1902).

[2]) Wied. Ann. **35**, 330 (1880).

Im fünften Kapitel wurde das aufgestellte Zink—Quecksilberschmelzdiagramm näher erörtert, während im letzten Kapitel das Verhalten des Zinkamalgams im Clarkschen Element beleuchtet wurde. Dabei wiesen wir nach, dass die bis dahin von mehrern Seiten empfohlenen Temperaturformeln für Präzisionsmessungen nicht benutzt werden können. Ferner wurde auf die Tatsache hingewiesen, dass das Temperaturgebiet der Brauchbarkeit des Clarkschen Elements für genaue Messungen zwischen 20 und 38° liegt. Kontinuierlich verlaufende Temperaturformeln können den tatsächlichen Gang der E. K. nur vorstellen in den Temperaturgebieten 0 bis 20° sowie 20 bis 38°.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Juni 1910.

Nachschrift während der Korrektur.

Soeben kommt uns die 6. Lieferung des Handbuches der Metallographie von W. Guertler in die Hände. Dort wird auf S. 407 ein Diagramm für das System Zink—Quecksilber gegeben, das sich mit den von uns gefundenen Tatsachen grösstenteils im direkten Widerspruche befindet. Dies kann nicht wundernehmen, da das Guertlersche Diagramm teilweise unter Zugrundelegung älterer Literaturdaten konstruiert worden ist. Das genannte Diagramm wäre demnach durch unsere Fig. 8 auf S. 484 zu ersetzen.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Siedepunkten unter konstanten Bedingungen[1].

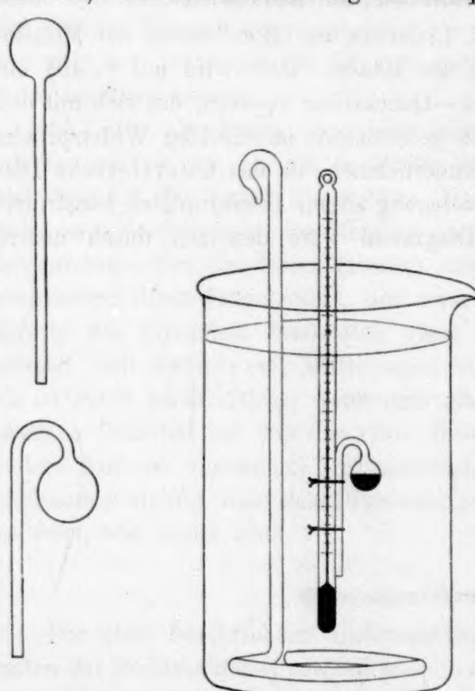
Von

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies[2].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 10.)

Es ist wohl allgemein das Bedürfnis empfunden worden nach einer Methode, welche die Bestimmung der Siedepunkte von flüssigen, sowie von nicht schmelzenden Stoffen sowohl unter Anwendung sehr geringer Mengen Material als auch ganz besonders unter streng konstanten, leicht reproduzierbaren Versuchsbedingungen ermöglicht. Unsere gewöhnliche Destillationsmethode erfüllt keinen dieser Zwecke in befriedigender Weise. Die Verfasser haben aus diesem Grunde einen Apparat konstruiert, der aus einer kleinen Kugel mit umgebogenem Kapillarröhrchen besteht, und der an einem Thermometer in der in der Figur bezeichneten Weise angebracht ist. Das Ganze taucht in ein Becherglas ein, das als Badflüssigkeit Wasser (für Stoffe, die unter 100° sieden), Schwefelsäure (bis 200°), geschmolzenes Paraffin (bis 280°) oder eine Mischung von Kalium- und Natriumnitrat



[1]) Diese und die beiden folgenden Abhandlungen sind vor der amerikanischen chem. Gesellschaft 30. 12. 09 vorgetragen worden; die ausführlichen Veröffentlichungen sind im Journal dieser Gesellschaft erschienen 32, 897.

[2]) Übersetzung von E. Stern.

im Verhältnis 54·5 : 45·5 (Schmelzp. 220°) für Temperaturen über 250° enthält. Zum Rühren der Badflüssigkeit dient ein einfacher Glasrührer, wie ihn die Figur zeigt. Man füllt das Kügelchen mit 0·03—0·1 g des zu untersuchenden Stoffes und stellt den Apparat in der oben gekennzeichneten Weise zusammen. Sobald die Siedetemperatur erreicht ist, entweichen zunächst die eingeschlossenen Gasspuren und Feuchtigkeit, und dann beginnt die Substanz selbst zu sieden, was sich durch Entweichen von Dampfblasen bemerkbar macht; im Falle die Substanz in der Badflüssigkeit unlöslich ist, entweichen die Dampfblasen bis zur Oberfläche der Badflüssigkeit. Mit fallender Temperatur kann man einen Punkt genau beobachten, bei welchem das Entweichen der Dampfblasen plötzlich aufhört; das ist der Siedepunkt. Wenn hingegen die zu untersuchende Substanz sich in der Badflüssigkeit löst, kann der Moment, wo das Sieden aufhört, nicht mehr in dieser Weise erkannt werden; in diesem Falle lässt man die Badflüssigkeit mit fallender Temperatur 5—10 mm in das Kapillarröhrchen zurücktreten bis zu einem an dem Thermometer ausgewählten Punkte, z. B. bis zu dem zur Befestigung des Kügelchens angewendeten Bindfadens. Die Temperatur, bei der dieser Punkt erreicht wird, gilt als Siede punkt. Der Dampfdruck der Badflüssigkeit hat keinen Einfluss auf das Ergebnis, und eine chemische Reaktion zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Badflüssigkeit wird im allgemeinen die Beobachtung nicht stören. Das Austreiben der Fremdgase und der Feuchtigkeit ist zu wiederholen, bis man konstante Siedepunkte erhält. Es ist zu berücksichtigen, dass zu dem Barometerstand die Flüssigkeitssäule oberhalb der Öffnung des Kapillarröhrchens, bzw. des auf dem Thermometer ausgewählten Punktes hinzukommt. Hierzu ist die Kenntnis des spez. Gew. der Badflüssigkeit erforderlich. Die Flüssigkeitssäule wird in mm Quecksilber umgerechnet und zu dem Barometerstand hinzu addiert.

Mit Hilfe der folgenden Tabelle der spez. Gew., deren Bestimmung wir Herrn F. B. Plummer verdanken, kann die erforderliche Korrektur leicht berechnet werden.

Tabelle 1.

Schwefelsäure (92·75%)		Paraffin (Schmp. 53°)		Zwei Nitrate (*Na* u. *K*)		Drei Nitrate[1] (*Na*, *K* u. *Li*)	
30°	1·818	60°	0·778	230°	1·968	120°	2·002
40	1·809	70	0·772	240	1·961	130	1·993
50	1·799	80	0·767	250	1·954	140	1·985
60	1·790	90	0·761	260	1·947	150	1·977

[1]) $NaNO_3 : KNO_3 : LiNO_3$ :: 18·18 : 54·54 : 27·27 (Schm.-P. 120°).

Schwefelsäure (92·75%)		Paraffin (Schmp. 53°)		Zwei Nitrate (*Na* u. *K*)		Drei Nitrate (*Na*, *K* u. *Li*)	
70	1·781	100	0·755	270	1·940	160	1·969
80	1·771	110	0·749	280	1·933	170	1·962
90	1·762	120	0·743	290	1·926	180	1·954
100	1·753	130	0·737	300	1·918	190	1·946
110	1·744	140	0·730	310	1·911	200	1·939
120	1·735	150	0·724	320	1·903	210	1·931
130	1·726	160	0·718	330	1·896	220	1·924
140	1·717	170	0·712	340	1·888	230	1·917
150	1·708	180	0·706	350	1·880	240	1·910
160	1·699	190	0·699	360	1·872	250	1·903
170	1·690	200	0·693	370	1·865	260	1·896
180	1·682	210	0·687	380	1·857	270	1·890
190	1·673	220	0·680	390	1·848	280	1·883
200	1·664	230	0·674	400		290	1·877
						300	1·870

Die Neigung zum kapillaren Aufstieg in engen Röhrchen hat eine kleine Erhöhung des auf dem Dampf lastenden Druckes zur Folge. Eine entsprechende Korrektion würde nur bei sehr genauen Temperaturmessungen in Frage kommen, denn sie beträgt gewöhnlich nicht mehr wie 1 mm (*Hg*). In Tabelle 2 sind einige mit gewöhnlichen festen und flüssigen Substanzen erhaltene Siedepunktsbestimmungen gegeben. Bei den Messungen nach der neuen Methode sind z. T. stark lösende Badflüssigkeiten gebraucht worden. Die entsprechenden Siedepunkte in dem Destillationskolben sind unter Anwendung strenger Vorsichtsmassregeln und unter Benutzung aller möglichen Korrektionen ausgeführt worden.

Tabelle 2.

Substanz	Badflüssigkeit	Eintauchtiefe	Dichte der Badflüssigkeit	Dampfdruckzunahme (mm) für 1°	Siedepunkt neue Methode	Siedepunkt alte Methode
Benzol	Wasser	113	0·97	24	79·01°	79·00°
„	H_2SO_4	104	1·77		79·04	79·00
„	Mineralöl	60	0·9		79·35[1])	79·33[1])
Äther	$CaCl_2$-Lös.	70	1·47	27	33·87	33·85
„	Wasser	73	0·99		33·91	33·85
Alkohol	„	60	0·97	31	77·56	77·55
Kampfer	Paraffin	45	0·69	20	208·00	207·65
Naphtalin	3 Nitrate	68	1·93	17	217·68	217·83
Kalomel	2 „	59	1·85		383·2	(382·5)
Ammoncarbonat des Handels	Olivenöl	57	0·83		58·5	(58·5)

[1]) Diese Bestimmung wurde bei anderem Barometerstand ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die neue „untergetauchte Kugelmethode“ zur Bestimmung von Siedepunkten ist wie folgt gekennzeichnet:

1. Sie ist auf nicht schmelzende, feste Stoffe anwendbar, bei denen die Siedepunktsbestimmung in einfacher und sicherer Weise bisher nicht möglich war.

2. Eine äusserst geringe Menge des zu untersuchenden Stoffes (ungefähr 0·1 g) genügt zur Ausführung der Methode, die im übrigen nur wenig Zeit in Anspruch nimmt.

3. Die Versuchsbedingungen sind leicht und genau reproduzierbar, und vor allem haben Flüssigkeit, Dampf und Thermometer niemals verschiedene Temperaturen. Die Siedepunktsbestimmungen sind deshalb genauer und vergleichbarer als die nach der üblichen Methode erhaltenen Werte.

4. Mit unreinen Flüssigkeiten oder solchen, die beim Erhitzen zerfallen, kann man eine fraktionierte Destillation im Kleinen durchführen und an dem variierenden Siedepunkt die Unreinheit erkennen.

5. Wenn die immer vorhandenen, gelösten, bzw. okkludierten Gase oder flüchtigen Verbindungen überhaupt durch Sieden entfernt werden können, so geschieht dies leicht, und eine genaue Siedepunktsbestimmung wird erhalten.

6. Die Methode ist zur Bestimmung von Siedepunkten bei normalem Druck und bei vermindertem Druck anwendbar. (Vgl. die beiden nächsten Mitteilungen.)

Die Universität Chicago.

Über einen verbreiteten Thermometerfehler bei der Bestimmung von Siedepunkten unter vermindertem Druck.

Von

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies[1].

(Eingegangen am 21. 4. 10.)

Im Vakuum, also auch bei der Destillation unter vermindertem Druck erfährt die Thermometerkugel eine Ausdehnung, die eine scheinbare Temperaturerniedrigung zur Folge hat. Diese Fehlerquelle ist dem Physiker wohl bekannt. In der ganzen Literatur über Dampfspannung und über Destillation unter vermindertem Druck scheint diese Fehlerquelle nicht erwähnt zu sein, und doch zeigt die folgende Beobachtung, dass sie bei genauen Bestimmungen berücksichtigt werden muss. Elf Thermometer wurden für die Versuche ausgewählt. Sieben waren in $^1/_{10}{}^0$ geteilt, so dass man $^1/_{100}{}^0$ ablesen konnte. Zwei, Nr. 9 und 10, waren in $^1/_5{}^0$ und zwei, Nr. 1 und 11, in $^1/_{100}{}^0$ geteilt. Die Thermometer wurden in Reagenzgläser mit doppelt durchbohrtem Pfropfen eingelassen, deren eine Bohrung mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Gläser wurden in einem Thermostat aufgestellt, dessen Temperatur innerhalb $\pm 0{\cdot}005^0$ konstant gehalten werden konnte. Nachdem Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde das Reagenzrohr bis auf 20 mm Quecksilberdruck evakuiert und nach einiger Zeit die Temperatur von neuem abgelesen, dann wurde die Luft wieder zugelassen, und die Ablesungen wurden wiederholt, um festzustellen, dass keine Änderungen in der Ablesung bei dem Druck einer Atmosphäre eingetreten waren. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die

Nr.	Länge der Thermometerkugel	Durchmesser	Differenz	Nr.	Länge der Thermometerkugel	Durchmesser	Differenz
1	58	5·0	0·144°	6	9	5·5	0·11°
2	28	6·5	0·16	7	9	5·5	0·11
3	25	5·0	0·13	8	10	5·0	0·10
4	20	5·5	0·10	9	10	4·2	0·14
5	20	5·0	0·13	10	10	4·2	0·17

[1]) Übersetzung von E. Stern.

Durchmesser der Thermometerkugeln sind Aussenmasse (mm); Nr. 9 und 10 sind Thermometer aus einem Satz von Anschützschen Thermometern; Nr. 4 ist ein Thermometer aus Jenaer Normalglas von Götze.

Die Temperaturschwankungen variieren zwischen 0·10 und 0·17°. Wenn man in Betracht zieht, dass die Dimensionen der Thermometerkugel grosse Differenzen aufweisen, so ist überraschend, dass die Änderungen nicht mehr voneinander abweichen. Bei Anwendung von mittlern Drucken stellt sich der Fehler als lineare Funktion des Druckes dar. Wir sehen also, dass bei Dampfdruckmessungen unter vermindertem Druck ein Thermometerfehler von 0·15° und mehr eintreten kann.

Die Universität Chicago.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Dampfdrucken für feste und flüssige Stoffe.

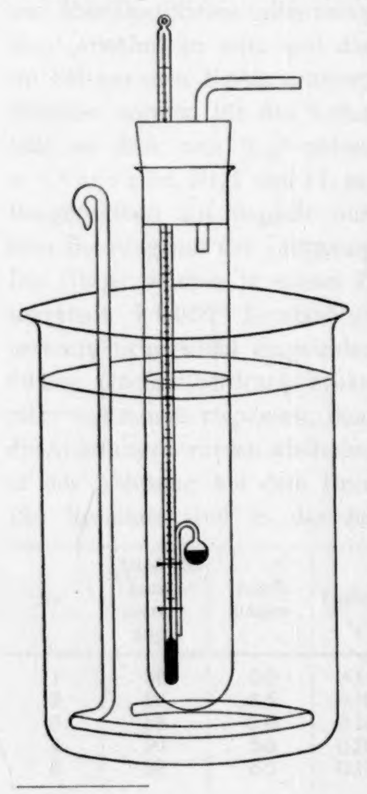
Von

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 10.)

Die in der ersten Arbeit beschriebene Kugelmethode zur Bestimmung von Siedepunkten kann auch zur Messung von Dampfdrucken Verwendung finden. Der erforderliche Apparat kann leicht in jedem Laboratorium zusammengestellt werden, und es lassen sich damit in kurzer Zeit Bestimmungen von erheblicher Genauigkeit ausführen. Das Kügelchen wird mit einer kleinen Menge des zu untersuchenden Stoffes beschickt und an dem Thermometer mit Draht oder Asbestschnur in derselben Weise wie für die Siedepunktsbestimmungen befestigt. Die Versuchsanordnung ist in der Figur wiedergegeben. Das Thermometer steckt in einem Reagenzglas, das mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossen wird. Der Druck kann je nach Bedarf mit einer Wasserstrahlpumpe erniedrigt oder mit einer kleinen Kompressionspumpe erhöht werden. Das Reagenzrohr enthält dieselbe Badflüssigkeit wie das Becherglas. Die Bemerkungen bezüglich der Badflüssigkeit gelten hier ebenso wie für die Siedepunktsbestimmungsmethode. Das Manometer wurde absichtlich aus gewöhnlichen Apparaten schnell zusammen-



[1]) Übersetzung von E. Stern.

gesetzt. Es bestand aus einem Glasrohr, welches an einem Meterstab befestigt wurde, und dessen eines Ende in Quecksilber tauchte. Es wurde Paraffinöl als Badflüssigkeit gebraucht.

Die Ausführung der Dampfdruckbestimmungen gestaltet sich nunmehr sehr einfach. Nachdem die Temperatur auf den gewünschten Grad eingestellt ist, und der ganze Apparat die Temperatur der Badflüssigkeit angenommen hat, reduziert man den Druck durch vorsichtiges Öffnen des zur Wasserstrahlpumpe führenden Hahnes. Sobald der Druck so weit gefallen ist, dass der Dampfdruck des festen oder flüssigen Körpers erreicht ist, entweicht ein kontinuierlicher Strom von Blasen aus dem Kapillarrohr. Nunmehr wird der zur Pumpe führende Hahn geschlossen und ein zweiter Hahn, der den Apparat mit der Atmosphäre verbindet, vorsichtig geöffnet; infolgedessen steigt der Druck langsam bis zu einem Punkt, wo das Entweichen der Gasblasen plötzlich aufhört, und in diesem Augenblick ist der Luftdruck im Apparat gleich dem Dampfdruck. Der Druck wird an einem Manometer abgelesen. Man muss ebenso wie bei der Siedepunktsbestimmung eine Korrektion für die Flüssigkeitssäule von der Oberfläche des Bades bis zur Mündung des Kapillarrohres einführen. Ferner sei noch bemerkt, dass im Falle der zu untersuchende Körper sich in der Badflüssigkeit lösen sollte, man als Erkennungszeichen für den eingetretenen Gleichgewichtszustand den Anstieg der Badflüssigkeit in das Kapillarrohr bis zu einer bestimmten Marke benutzt; man verfährt also genau wie bei den Siedepunktsbestimmungen.

Als Beispiele für die Brauchbarkeit dieser Methode seien eine Anzahl Dampfdruckmessungen für Wasser bei verschiedenen Temperaturen angeführt. Zum Vergleich seien ferner die entsprechenden Bestimmungen von Holborn und Henning[1]) in der Tabelle aufgeführt. Die durchschnittliche Differenz zwischen den beobachteten Dampfdrucken und den Dampfdrucken von Holborn und Henning beträgt 0·46 mm, und der entsprechende durchschnittliche Temperaturfehler ist 0·07°. Für die Schwankungen der einzelnen Beobachtungen ist natürlich die primitive Form des Manometers verantwortlich.

Temperatur	Dampfdrucke		Differenz	Temperatur	Dampfdrucke		Differenz
	S. u. *M.*	*H.* u. *H.*	mm		*S.* u. *M.*	*H.* u. *H.*	mm
49·0	88·0	[87·8]	+ 0·2	80·0	355·4	355·1	+ 0·3
60·7	155·3	154·1	+ 1·2	85·5	441·2	442·2	— 0·7
67·8	213·8	212·2	+ 1·6	90·0	526·5	525·8	+ 0·7
73·6	273·5	272·5	+ 1·0	95·3	640·5	641·1	— 0·6

[1]) Ann. d. Physik [4] 26, 882 (1908).

Die Anordnung hat sich als sehr brauchbar zur Bestimmung von Dampfdrucken für Quecksilber und nicht schmelzende Verbindungen wie Quecksilberhalogenverbindungen zwischen 280 bis 330° erwiesen.

Es sei schliesslich noch auf einige Fehlerquellen der Methode kurz hingewiesen. Wir vernachlässigten die Oberflächenspannung der Badflüssigkeit in dem engen Kapillarrohr; der hierdurch bedingte Fehler beträgt gewöhnlich ungefähr 1 mm Quecksilberdruck, für Paraffinöl als Badflüssigkeit nur 0·5 bis 0·6 mm. Eine zweite Fehlerquelle liegt in der Tatsache, dass eine Thermometerkugel, die sich in einem unter Minderdruck stehenden Raum befindet, eine Ausdehnung erleidet und zu niedrige Werte ergibt. Diese beiden Fehler heben sich aber gegenseitig ungefähr auf, z. B. bei obigem Experiment betrug der durch die Ausdehnung der Quecksilberkugel hervorgerufene Fehler —0·5 bis —1·2 mm. Schliesslich muss noch eine Korrektion für die Erdbeschleunigung angebracht werden, die in unserm Laboratorium 0·25 mm für 760 mm beträgt. Mit Berücksichtigung dieser Korrektionen zeigt die beobachtete Dampfdruckkurve für Wasser eine durchschnittliche Abweichung von nur 0·06 mm von der Kurve von Holborn und Henning.

Die neue Methode wird auch ein wertvolles Hilfsmittel für die Bestimmung von Siedepunkten bei 760 mm bilden. Gegenwärtig wird der Siedepunkt fast immer bei dem herrschenden Barometerstand statt bei dem normalen angegeben. Hierdurch wird die Anwendbarkeit der Siedepunktsbestimmung zur Identifizierung von Verbindungen häufig in Frage gestellt. Schon eine Differenz von 16 mm bedingt bei der Siedepunktsbestimmung von Alkohol einen Fehler von 0·5° und für Naphtalin von 1°. Es ist sehr wünschenswert, dass alle Siedepunkte der bei Atmosphärendruck beständigen Verbindungen auf den normalen Druck von 760 mm bezogen würden. Die neue Methode ermöglicht dies in der einfachsten Weise. Es sei schliesslich noch hervorgehoben, dass die Methode auch für die Siedepunktsbestimmungen unter reduziertem Druck mit Vorteil Anwendung finden kann. Es ist eine bekannte Tatsache, dass die nach der üblichen Methode erhaltenen Siedepunkte unter reduziertem Druck mit den wahren Siedepunkten nicht exakt übereinstimmen[1]). Mit der Kugelmethode arbeitet man erheblich genauer, indem man eine Temperaturdruckkurve aufnimmt und hieraus den Siedepunkt bei 760 mm oder einem andern gewählten Druck abliest.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2476; Journ. f. prakt. Chemie 79, 475.

Reaktionen in heterogenen Systemen. Einfluss von Alkohol[1]).

Von

K. Jablczynski und St. Jablonski.

(Eingegangen am 15. 10. 10.)

Von Noyes, Whitney und Nernst ist eine Anschauung ausgearbeitet worden, nach welcher die Reaktionen in heterogenen Systemen durch Diffusion bedingt sind; der gelöste Stoff, z. B. eine Säure, diffundiert zu der festen Phase, z. B. zum Metall oder Marmor, und reagiert dort mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit; das Reaktionsprodukt wandert alsdann wiederum durch Diffusion in die Flüssigkeit zurück. Die Geschwindigkeit des ganzen Vorgangs soll demnach lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe bestimmt sein. Alles, was diese Diffusion beeinträchtigt, muss auch in demselben Grade die obigen Reaktionen ändern. In erster Linie macht sich der Einfluss der Temperatur geltend. Der Temperaturkoeffizient der Prozesse in heterogenen Systemen ist von derselben Grösse, wie er im allgemeinen für die Diffusion gefunden wurde, während derselbe für eigentliche chemische Reaktionen, die also in einem homogenen System verlaufen, einen viel grössern Wert besitzt. Es sind jedoch einige chemische Reaktionen mit auffallend niedrigem Temperaturkoeffizienten bekannt, was von den Gegnern der Diffusionstheorie gegen dieselbe ins Feld geführt wird.

Wir besitzen jedoch ein zweites Kriterium, um beurteilen zu können, ob ein Vorgang im heterogenen Systeme von Diffusion abhängig ist oder nicht. Diesem Kriterium wurde bis jetzt wenig Beachtung geschenkt, da man dasselbe als eine weniger zuverlässige Methode betrachtet, als jene, welche auf dem Temperaturkoeffizienten basiert ist. Es handelt sich nämlich dabei um den Einfluss von Zusätzen, welche die innere Reibung der Flüssigkeit ändern. Der Zusatz von Alkohol oder Zucker z. B. erniedrigt die Diffusionsgeschwindigkeit stark, während die eigentlichen chemischen Reaktionen nur wenig hierdurch beeinflusst

[1]) Vorg. d. Akad. d. Wiss. zu Krakau. Bull. int. de l'Acad. d. sc. Cracovie, Juin 1910.

werden. Im gleichen Sinne die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen verringernd, wirkt ein Zusatz von Alkohol oder Zucker, z. B. auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 am Platinbleche.

Bis jetzt begnügte man sich mit der blossen Konstatierung dieser Tatsachen. Einer von uns[1]) hat früher gefunden, dass der Einfluss von Alkohol auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von $CrCl_2$ am Platinblech ebenso gross ist, wie auf die Diffusion von Elektrolyten, z. B. $NaCl$. Betrachten wir diese Verhältnisse etwas näher.

Der kinetische Verlauf der Reaktionen in heterogenen Systemen lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$0{\cdot}4343\,k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}, \quad \text{(I)}$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen des gelösten Stoffes zu den Zeiten t_1 und t_2 bedeuten. Auf Grund der Diffusionstheorie dieser Reaktionen muss die Geschwindigkeitskonstante k dem Diffusionskoeffizienten D des gelösten Körpers proportional sein, also

$$k = AD, \quad \text{(II)}$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, und A eine Konstante bedeuten.

Der Einfluss von Alkohol und ganz allgemein von Nichtleitern auf dem Koeffizienten D wurde von Arrhenius durch die Gleichung ausgedrückt[2]):

$$D = D_0\left(1 - \frac{\alpha}{2}\,m\right)^2, \quad \text{(III)}$$

in welcher D_0 der Diffusionskoeffizient in reinem Wasser, D derselbe Koeffizient nach Zusatz von Alkohol, m die Molarität des zugesetzten Alkohols und α eine für jeden Nichtleiter spezifische Konstante bedeuten. Für Alkohol hat Arrhenius folgende Werte von α berechnet:

Tabelle 1.

Diffusionskörper	α
$NaCl$	0·133
$NaOH$	0·125
NH_3	0·128
KJ	0·121
NaJ	0·132
CdJ_2	0·128

Bei der $CrCl$-Katalyse durch platiniertes Platin[3]) wurde nach der Einführung von k aus der Gleichung (I) in die Gleichung (III) gefunden:

[1]) K. Jablczynski, Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 748 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 56 (1892).
[3]) Loc. cit.

Tabelle 2.

m	α
1·65	0·123
3·30	0·122

Es zeigte sich also völlige Übereinstimmung der α-Werte. Diesen wichtigen Schluss auf andere Prozesse in heterogenen Systemen, speziell auf die Auflösung von Magnesium und Marmor in Salzsäure auszudehnen, war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Auflösung von Magnesium in Salzsäure.

Der entwickelte Wasserstoff wurde volumetrisch gemessen. Der Apparat bestand aus einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt mit weitem Halse. Durch Gummistopfen im letztern wurden geführt: der Rührer, die Kapillare zum Ableiten von Wasserstoff, ein Glasstab, mit dem daran befestigten Magnesiumblech und ein Röhrchen zum Einfüllen, bzw. Abziehen der betreffenden Flüssigkeit. Der Kolben befand sich in einem Thermostaten von 25°. Die Bürette zum Ablesen des Wasserstoffsvolumens befand sich in einem Glasmantel, durch welches beständig Leitungswasser floss. Alle Verbindungsstellen, Gummistopfen und Schläuche, sowie Rührer wurden mit Quecksilber abgedichtet. Das Magnesiumblech, von Kahlbaum bezogen, war 33·7 mm lang, 16·0 mm breit und 1 mm dick; es wurde auf einer Seite mit Wachs bedeckt und damit am Glasstab befestigt: seine Entfernung vom Rührer betrug 3 bis 4 mm.

Zum Berechnen der Grösse k nach der Gleichung (I) wurden statt der Konzentrationen c_1 und c_2 die zu ihnen proportionalen Werte $(W - w_1)$ und $(W - w_2)$ gewählt, wo W das Endvolumen in der Bürette bedeutet, nachdem alle Säure durch Metall abgestumpft worden, und wo w_1 und w_2 die zu den Zeiten t_1 und t_2 abgelesenen Volumina darstellen. Da aber das Endvolumen W bei Magnesium wegen der freiwilligen Zersetzung von Wasser durch Metall nicht direkt bestimmbar ist, so wurde auf folgende Weise verfahren: Es wurde nämlich jedesmal genau dieselbe Menge Salzsäure (50 ccm von $^1/_{20}$-norm. HCl) mit Wasser, eventuell unter Zusatz von Alkohol, auf 250 ccm verdünnt, auf 25° erwärmt und in einem gewissen Momente in den Kolben, welcher das Magnesiumblech enthielt, hineingegossen. Für diese Operation, sowie für das Verbinden mit der Bürette, Verdichten und Ablesen, waren 3 Minuten erforderlich; die in dieser Zeit sich entwickelte Menge Wasserstoff wurde in der darauf folgenden ebenso grossen Zeitperiode bestimmt. Hieraus berechnete man das Anfangsvolumen w_0.

Nach einigen Ablesungen wurde der Versuch abgestellt, die Flüssigkeit aus demselben herausgezogen und durch frische zum folgenden Versuche ersetzt. Die gesammelte, aus dem 50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl entwickelte Menge Wasserstoff wurde nun mit Zinkblech statt mit Magnesiumblech bestimmt. Man fand sie gleich 37·25 ccm unter 701 mm Hg und bei 8·2°, woraus sich das Endvolumen W berechnet zu:

$$W = 37{\cdot}25 + w_0.$$

Der Alkohol war vom spez. Gew. 0·8138, d. h. 93·5 %ig bezogen auf das Gewicht. Die Rührgeschwindigkeit war stets dieselbe, nämlich 300 Umdrehungen pro Minute.

Versuch 1.

50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl in 250 ccm.

t in Min.	w in ccm	0·4343 k
0	1·96	
12	5·15	
16	7·00	0·00608
20	8·80	0·00625
24	10·48	0·00615
28	12·10	0·00630
	Mittel	0·00620

$W = 39{\cdot}21$ ccm.

Versuch 2.

50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl in 250 ccm.

t	w	0·4343 k
0	1·72	
16	7·40	
20	9·15	0·00620
24	10·82	0·00625
28	12·42	0·00638
	Mittel	0·00628

$W = 38{\cdot}97$ ccm.

Versuch 3.

50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl + 25 ccm Alkohol in 250 ccm.

	w	0·4343 k
0	2·11	
10	5·97	
15	7·80	0·00490
21	9·92	0·00503
26	11·58	0·00502
31	13·19	0·00522
	Mittel	0·00504

$W = 39{\cdot}36$ ccm.

Versuch 4.

50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl in 250 ccm.

t	w		0·4343 k
0	2·02		
11	5·31		
15	7·16		0·00610
20	9·33		0·00606
25	11·40		0·00624
30	13·36		0·00632
		Mittel	0·00618

$W = 39·27$ ccm.

Versuch 5.

50 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl + 50 ccm Alkohol in 250 ccm.

t	w		0·4343 k
0	2·18		
13	5·60		
19	7·33		0·00380
25	9·03		0·00393
31	10·64		0·00393
37	12·08		0·00372
		Mittel	0·00385

$W = 39·43$ ccm.

Nach Einführung der k-Werte, unter Berücksichtigung der Gleichung (II), in die Gleichung (III) erhält man folgende Zahlen für α:

Tabelle 3.

Nr.	0·4343 k	m-Mol Alkohol	α
2	0·00628	—	—
3	0·00504	1·65	0·126
4	0·00618	—	—
5	0·00385	3·30	0·128

Hieraus ersieht man eine treffliche Übereinstimmung der Koeffizienten α mit den von Arrhenius berechneten Zahlen für reine Diffusion (vgl. Tabelle 1).

Auflösung von Marmor in Salzsäure.

Die Messungen wurden ganz anders ausgeführt als bei Magnesium, nämlich durch Titrieren der Säure mit Kalilauge. Die Marmorplatte, 20 mm hoch, 20 mm breit und 4 mm dick, wurde in gleicher Art wie das Magnesiumblech befestigt. Das Anfangsvolumen der Säure war 200 ccm, ihre Stärke $^1/_{20}$-norm. Zum Abpipettieren nahm man je 10 ccm und titrierte mit $^1/_{40}$-norm. KOH in der Hitze und bei Gegenwart von Phenolphtaleïn. Da das Flüssigkeitsvolumen nach jedem Pipettieren sich verminderte, und da die Geschwindigkeitskonstante k

diesem Volumen umgekehrt proportional ist, so wurde die Grösse k mit dem ihr entsprechenden Flüssigkeitsvolumen v multipliziert und durch 1000 dividiert:

$$k' = k \frac{v}{1000}.$$

Das so berechnete k' bedeutet alsdann die Geschwindigkeitskonstante für 1 Liter Reaktionsflüssigkeit.

Die Temperatur im Thermostaten betrug 25°, die Rührgeschwindigkeit wie früher 300 Umdrehungen pro Minute. Der Alkohol war derselbe.

Versuch 6.

200 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl.

t in Min.	v in ccm der Reaktionsflüssigkeit	w in ccm $^1/_{40}$-norm. KOH	0·4343 k'
0		24·94	
	190		
8		20·84	0·00185
	180		
16		17·37	0·00178
	170		
24		14·40	0·00173
		Mittel	0·00179

Versuch 7.

200 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl, darin 20 ccm Alkohol.

t	v	w	0·4343 k'
0		25·46	
	190		
10		21·67	0·00133
	180		
20		17·91	0·00149
	170		
30		14·65	0·00148
		Mittel	0·00143

Versuch 8.

200 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl.

t	v	w	0·4343 k'
0		23·71	
	190		
8		20·26	0·00162
	175		
24		14·04	0·00174
		Mittel	0·00168

Versuch 9.

200 ccm $^1/_{20}$-norm. HCl, darin 40 ccm Alkohol.

t	v	w	0·4343 k'
0		23·88	
	190		
12		20·67	0·00099
	180		
24		17·71	0·00101
	170		
36		14·98	0·00103
		Mittel	0·00101

Im Versuch 8 wurde das dritte Pipettieren eines Versehens wegen ausgelassen.

Die obige Versuchsreihe führt zu den folgenden α-Werten:

Tabelle 4.

Nr.	$0.4343\,k'$	m	α
6	0.00179	—	—
7	0.00143	1.65	0.129
8	0.00168	—	—
9	0.00101	3.30	0.133

Wir finden auch hier wiederum dieselbe ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Arrheniusschen Zahlen (Tabelle 1), sowie mit den Werten in den Tabellen 2 und 3. Diese Zahlen dürfen wohl als unwiderlegbarer Beweis dafür angesehen werden, dass so verschiedene Prozesse, wie die Katalyse von $CrCl_2$ am Platinblech, die Auflösung von Metall oder Marmor in Säure und überhaupt die Reaktionen in heterogenen Systemen als Diffusionsvorgänge aufzufassen sind.

Freiburg (Schweiz), Physikalisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Justus von Liebig von Jacob Volhard. 2 Bände, XI + 456 und VIII + 437 S. Leipzig, J. A. Barth 1909. Preis M. 22.—.

Kurze Zeit, nachdem er die lange erwartete Liebigbiographie beendet hatte, ist der verdiente Verfasser aus dem Leben geschieden, gleichsam als hätte nur noch zur Vollendung dieser lang hingezogenen Arbeit der durch Krankheit und Unfall stark beanspruchte Organismus zusammengehalten. So geziemt es sich, vor allen Dingen Genugtuung und posthumen Dank dafür auszusprechen, dass die Arbeit trotz solcher Hindernisse zu Ende geführt worden ist, und dass dadurch dem grossen deutschen Chemiker auch das literarische Denkmal gesetzt worden ist, das der Nachwelt das Wesen seiner Persönlichkeit unvergleichlich viel treuer und lebensvoller überliefert, als es ein Denkmal aus Metall oder Stein irgendwie tun kann. Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, in welchem Missverhältnis die Neigung, entsprechend der im Altertum üblich gewesenen Mode, plastische Denkmäler zu errichten, zu der steht, für die unendlich viel wichtigern geistigen Denkmäler unserer Grossen zu sorgen. Mit den vielen Tausenden, die ein solches äusserliches Monument kostet, das keinerlei Förderung oder Erhebung bewirkt, würde man nicht nur gute und vollständige Ausgaben der Schriften und andern Äusserungen der Grossen, die ja das Wesentliche sind, was sie uns hinterlassen haben, veranstalten können, sondern auch vollständige Biographien, und man könnte, was das Wichtigste ist, diese zu einem so geringen Preise der Nation und der Welt zur Verfügung stellen, dass jedermann dieser Schätze teilhaft werden könnte, der aus irgend einem Grunde sie zu besitzen und zu benutzen wünscht. War einstmals bei solchen, die sich im Umbringen von wilden Tieren und gegnerischen Mitmenschen ausgezeichnet hatten, die Darstellung ihrer körperlichen Beschaffenheit in dauerhaftem Material für die Nachwelt von Interesse, so ist für unsere Zeit, die im geistigen Leben ihren Höhepunkt findet, die dauernde Wirksammachung der geistigen Eroberungen die angemessene, ja einzig angemessene Form, ihren Grossen den Dank der Nachfahren auszusprechen.

Von diesem Gesichtspunkte aus kann man also nur Genugtuung darüber aussprechen, dass das biographische Denkmal Justus Liebigs endlich errichtet dasteht, und muss sich nur verwundert, ja bestürzt fragen, wo denn die Gesamtausgabe der Schriften dieses unseres grössten Chemikers, ja eines der Grössten, die wir überhaupt gehabt haben, bisher geblieben ist. Statt dass die mehrern zuständigen Stellen, nämlich die Regierung des Landes, das ihn als Sohn zu besitzen so glücklich war, die Universität Giessen, der er unvergleichlichen Ruhm gebracht hat, endlich die Regierung, Akademie und Universität in München, wo er die zweite Hälfte seines Lebens verbracht hat, statt dass diese Stellen sich um die Ehre streiten, jenes Ehrendenkmal zu errichten, scheint der Gedanke bisher überhaupt noch nicht aufgetaucht und erwogen worden zu sein, und jeder, der Liebig im Original kennen lernen will, muss die Literatur seiner Zeit hervorsuchen, die zum Teil (ich erinnere nur an die ersten Bände der „Annalen") fast unzugänglich geworden ist und im Bücherhandel phantastische Preise bedingt. Hoffentlich geben

diese Worte Anlass, das Versäumnis gut zu machen. Die genannten Stellen mögen sich vereinigen, um die neue Form des wissenschaftlichen Denkmals: eine Musterausgabe der gesamten Werke zu einem nominellen Preise (z. B. eine Mark für den gebundenen Band) dem deutschen Volke und der wissenschaftlichen Welt zu stiften.

Kehren wir zu der vorliegenden Biographie zurück, so hat sie die Vorzüge, die sich aus der persönlichen Dankbarkeitsbeziehung des Verfassers zu Justus Liebig ergeben, aber auch ihre Nachteile. Es steht natürlich der Wärme der persönlichen Schilderung der Mangel an kritischer Beurteilung gegenüber, so dass das Bild nicht nur einseitig wird, sondern überhaupt der Plastik entbehrt, die naturgemäss nur durch eine tunlichst objektive Haltung des Darstellers gewonnen werden kann. Dazu kommt, dass doch auch die Spuren des Alters beim Verfasser sichtbar werden, die gleichfalls in solchem Sinne liegen, dass eine geschlossene Wirkung nicht erreicht wird. Dafür darf die Sorgfalt und Vollständigkeit gelobt werden, mit welcher das Sachliche behandelt worden ist. So ist ein Buch entstanden, das zwar niemals ein Volksbuch werden wird, nicht einmal im Volke der Chemiker, das aber als wertvolle Grundlage für alle spätern biographischen Arbeiten dienen kann und muss. Dabei soll ausdrücklich hervorgehoben werden, dass an mancher Stelle, wo der Verfasser aus unmittelbarem Erlebnis spricht, auch ein hoher Grad von unmittelbarer Wirkung erreicht worden ist.

Korrigenda sind dem Berichterstatter nur sehr wenige aufgefallen; folgende seien erwähnt.

Im ersten Bande lese man:

S. 39 Beudant statt Beutany,
„ 43 Gautier de Claubry statt Glaubry,
„ 85 John Hall Gladstone statt John Hall, Gladstone,
„ 140 Thomson statt Thompson,
„ 201 $(SO_4Cu)_2$ statt $(SO_4CO)_2$.

Im zweiten Bande:

S. 31 Humphry statt Humphrey,
„ 119 Seguin statt Sequin.

Zu S. 352 ist zu bemerken, dass tatsächlich die Ablehnung der zweiten Arbeit J. R. Mayers von dem damaligen Redaktionssekretär A. W. Hofmann unterzeichnet worden ist; sie wurde mit einem Übermass an rein chemischem Manuskript begründet. *W. O.*

Theorien der Chemie. Nach Vorlesungen gehalten an der Universität von Kalifornien zu Berkeley von Svante Arrhenius, übersetzt von A. Finkelstein. Zweite neubearbeitete und bedeutend vermehrte Auflage. IX + 233 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft 1909.

Es wird wohl nicht viele Leser der Zeitschrift geben, welche seinerzeit versäumt haben sollten, das frisch und geistreich geschriebene Buch des berühmten Schöpfers der Ionenlehre auf sich wirken zu lassen. Diejenigen, die wirklich sich selbst dieses Genusses beraubt haben sollten, finden gelegentlich der vorliegenden zweiten Auflage kräftige Anregung, es nachzuholen. Aber auch die Kenner der ersten Auflage werden eifrig zu dem bedeutend stärker gewordenen Bande greifen, um zu sehen, wie sich der Verfasser zu der Fülle der inzwischen entdeckten neuen Tatsachen gestellt hat, und welche neuen Funken sein originaler Geist bei diesem Kontakt sprüht.

Weder dem einen, noch dem andern soll der Genuss durch Vorausnahme einiger besondern Stücke beeinträchtigt werden, denn es wäre schade für beide Teile. *W. O.*

Geschichte der Naturwissenschaften von Siegmund Günther (Bücher der Naturwissenschaft, 2. u. 3. Bd.). 186 + 290 S. Leipzig, Ph. Reclam jun., 1909.

Als Bestandteil der weltbekannten „Universalbibliothek", deren 5000 Band kürzlich erschienen ist, gibt der verdiente Verfasser des vorliegenden Werkes „Bücher der Naturwissenschaft" heraus, deren erstes der Berichterstatter schreiben durfte; es war dies ein „Grundriss der Naturphilosophie", der inzwischen die Lehren der Energetik an viele Tausende hinausgetragen hat. Bezog sich jene Schrift mehr auf die Zukunft, so ist die vorliegende ganz der Vergangenheit gewidmet, die der Verfasser mit seinem bekannten, staunenswert mannigfaltigen Wissen weitreichend überschaut. Allerdings hat die gebotene Kürze ihn gezwungen, auf jede breitere und eingehendere Darstellung zu verzichten, doch hat er gut verstanden, insbesondere in den ihm wissenschaftlich näher liegenden Gebieten die grossen Linien der Entwicklung scharf zu ziehen. Insgesamt ist eine ausserordentliche Fülle von Nachweisen in einem äusserst knappen Umfang zusammengebracht. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1909, herausgegeben von J. M. Eder. 23. Jahrgang. Halle a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 8.—.

Der regelmässige und zuverlässige Helfer für alle photochemische Forschung und Technik hat sich auch heuer wieder in gewohnter Mannigfaltigkeit und Vollständigkeit eingestellt und wird seine alten Freunde nicht nur behalten, sondern auch neue in regelmässiger Progression hinzugewinnen. *W. O.*

Elektrizität und Materie von J. J. Thomson, deutsch von G. Siebert. Zweite, verbesserte Auflage. 116 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 3.—.

Die erste Auflage dieses hervorragenden Werkes ist vor nicht langer Zeit hier angezeigt worden. Der damalige Text findet sich gegenwärtig durch eine Vorlesung ergänzt, in welcher der alte Traum der mechanischen Philosophie, die „potentielle" Energie als kinetische aufzufassen, dem u. a. auch Helmholtz und Hertz mittels des Schemas der „unsichtbaren Massen" nachgegangen sind, auf einem neuen und originellen Wege zu verwirklichen gesucht wird. *W. O.*

Die Beziehungen der Chemie zur Biologie und Medizin von G. Lockemann. 29 S. Heidelberg, C. Winter, 1909. Preis M. —.80.

Diese Beziehungen sind, wie bekannt, so eng und mannigfaltig geworden, dass es nicht möglich ist, in dem kurzen Raum einer Habilitationsvorlesung mehr als die allgemeinsten Grundlinien zu ziehen. Dies ist mit Geschick und Verständnis geschehen. *W. O.*

Zur Frage nach den Ursachen des innern Drucks in Lösungen.

Von

V. Polowzow.

(Aus dem physik.-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 28. 9. 10.)

Einleitung.

Wie bekannt, hat Tammann eine höchst interessante und sehr erfolgreiche Theorie des Verhaltens von Lösungen aufgestellt[1], die sich folgendermassen formulieren lässt: „Lösungen verhalten sich in vielen Beziehungen so, wie das einem bestimmten, höhern Druck unterworfene Lösungsmittel.“ Mit andern Worten: Man kann annehmen, dass durch die Auflösung einer Substanz das Lösungsmittel unter einen gewissen Druck gelangt. Daraus folgt, dass man in den Lösungen eine Zunahme des innern Drucks annehmen muss, welche, wie es Tammanns Berechnungen zeigen, der Konzentration der gelösten Substanzen im Intervalle von 0·2- bis 4-norm. proportional sind und je nach Konstitution und Konzentration der gelösten Stoffe mehrere Hunderte von Atmosphären erreichen können. Diese Ansichten sucht Tammann durch die Untersuchungen von Wärmeausdehnungen, sowie auch von Erscheinungen der Kompressibilität der Lösungen zu bestätigen. Bemerkenswert dabei ist, dass die Zahlenwerte der Vermehrung des innern Drucks einer Lösung die gleichen sind, ob man sie aus Wärmeausdehnungen oder aus Kompressibilität ableitet.

Es entsteht nnn die Frage, was für Kräfte diese Änderung des innern Drucks in Lösungsmitteln bedingen.

Schon im Jahre 1894 haben Drude und Nernst[2]) die sogenannte Theorie der Elektrostriktion entwickelt, die eine sehr einfache physikalische Deutung des Zuwachses des innern Drucks von Lösungen

[1]) Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen. 1907. Siehe dort auch die entsprechende Literatur.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 79 (1894).

erlaubt: es ist längst bekannt[1]), dass bei der Auflösung der Elektrolyten im Wasser eine Änderung des Volumens, und zwar meistenteils eine Abnahme desselben stattfindet. Die Tatsache der Kontraktion lässt sich aus den elektrischen Ladungen der Ionen vorhersehen[2]): „Jede elektrisierte Flüssigkeit muss nämlich ihr Volumen verringern, wenn (was wohl stets der Fall ist) ihre Dielektrizitätskonstante durch Druck zunimmt. Es liegt daher nahe, die oben erwähnte Kontraktion des Wassers durch gelöste Elektrolyte als durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen zu erklären. Diese Elektrostriktion, die nach einwandfreien physikalischen Prinzipien notwendig vorhanden sein muss, würde also so wirken, dass das Lösungsmittel kontrahiert wird; der dadurch bedingte Zuwachs des innern Drucks würde allerdings nicht ein gleichmässig über das ganze Lösungsmittel sich erstreckender Druck sein, vielmehr in unmittelbarer Nachbarschaft eines jeden Ions wegen des daselbst vorhandenen starken Potentialgefälles sehr gross sein und in einiger Entfernung rasch abnehmen. In vieler Hinsicht wird sich aber das Lösungsmittel so verhalten, als ob es unter einen gewissen gleichmässigen höhern Druck gelangt wäre[3]).“

Diese theoretischen Ansichten wurden durch die spätern Untersuchungen vollständig bestätigt.

Von Carrara und Levi[4]) wurde auch bei den Lösungsmitteln Methyl-, Äthylalkohol und Urethan eine Abnahme des Molekularvolumens gelöster Elektrolyte mit zunehmender Dissociation beobachtet[5]).

Ebenso fand neuerdings Walden[6]), als er die Dichten von Lösungen des guten Elektrolyts Tetraäthylammoniumjodid in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersuchte, „dass die Molekel eines binären Salzes bei ihrer vollständigen Dissociation eine Kontraktion (Elektrostriktion) erzeugt, welche im Mittel 13 bis 14 ccm bedingt und unabhängig ist von der Natur des binären Salzes, sowie des organischen Lösungsmittels.“ „Dieser Wert steht aber durchaus nahe dem von Drude und Nernst für verschiedene Elektrolyte in wässerigen Lösungen

---

[1]) J. Traube, Über Molekularvolumina gelöster Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2524 (1892).

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. 1909, S. 389.

[3]) Nernst, loc. cit. S. 389.

[4]) Gazz. chim. ital. **30**, 2 (1900).

[5]) Zitiert nach Nernst, Theoret. Chemie, S. 389.

[6]) Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IX. Teil. Elektrostriktion. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 87 (1907).

abgeleiteten 8 bis 11 ccm und ist identisch mit dem von Traube ermittelten Wert 12·5 bis 13·5 ccm[1])."

Tammann findet aber die Theorie der Elektrostriktion für eine Erklärung von allen dabei beobachteten Erscheinungen nicht ausreichend. Seinen Berechnungen nach ist die Wirkung der Ionen auf den innern Druck in Lösungen nicht unabhängig von der Natur der Ionen [siehe Tabellen 2 und 3[2])], wie es aber, nach seiner Meinung, sein müsste, wenn ihre Wirkung als Elektrostriktion angesprochen werden dürfte. Anderseits glaubt Tammann, auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials konstatieren zu können, dass in bezug auf die starken Elektrolyte und Nichtelektrolyte kein Unterschied in ihrer Wirkung auf den innern Druck vorhanden ist; wie aus der Tabelle 5 (S. 88) folgt, beträgt das Mittel aus ΔK-Werten (Vermehrung des innern Drucks bei der Auflösung) von Kohlenstoffverbindungen 440 Atm., während das Mittel aus den ΔK-Werten der Salze 531 Atm. beträgt. Von solchen und ähnlichen Betrachtungen ausgehend, kommt Tammann zu dem folgenden Schluss[3]): „Die Ursache der Vermehrung des innern Drucks in der Lösung kann also nicht auf eine Wirkung elektrisch geladener Moleküle zurückgeführt werden, sondern sowohl Ionen als auch ungeladene Moleküle üben auf ihr Lösungsmittel spezifische Kräfte aus; es handelt sich hier um chemische Affinitäten, die auch zwischen Molekülen gleicher Zusammensetzung wirken."

In der sechsten Auflage seiner theoretischen Chemie (S. 389) macht Nernst zu den Schlussfolgerungen Tammanns folgende Bemerkungen: „Natürlich muss von vornherein zugegeben werden, dass es auch noch andere Ursachen für das Auftreten eines Binnendrucks geben kann, und man findet dementsprechend, dass auch Nichtelektrolyte nicht unbeträchtliche Werte der Binnendrucke aufweisen können. Im grossen und ganzen aber kann meines Erachtens bei Durchmusterung des von Tammann berechneten Beobachtungsmaterials kein Zweifel obwalten, dass die Elektrolyte im Sinne obiger Darlegungen durch relativ hohe Binnendrucke ausgezeichnet sind; möglicherweise handelt es sich bei den Nichtelektrolyten von hohem Binnendruck um Zwitterionen, die natürlich ebenfalls eine Elektrostriktion hervorrufen müssen. Wenn Tammann in seiner Monographie eine spezifische Wirkung der

[1]) Walden, loc. cit. S. 93 und 97.
[2]) Tammann, loc. cit. S. 85 und 88.
[3]) Loc. cit. S. 89.

Ionen in Abrede stellt, so setzt er sich wohl mit seinen eigenen Daten ein wenig in Widerspruch; übrigens scheinen auch seine Betrachtungen über die Elektrostriktion (loc. cit. S. 88) physikalisch nicht ganz einwandfrei."

Dazu wäre noch zu bemerken, dass das von Tammann berechnete Mittel aus ΔK-Werten der Kohlenstoffverbindungen (440 Atm.) bedenklich zu sein scheint, da wir die wirklich grossen ΔK-Werte (mehr als 500 Atm.) nur bei den Zuckerlösungen und einigen Säuren finden; Alkohole besitzen im Gegenteil viel niedrigere Zahlenwerte — bis 46 für Äthylalkohol und 66 für Isopropylalkohol. Die anorganischen Salze dagegen haben nur in seltenen Fällen ΔK-Werte kleiner als 500 Atm. (NH_4Cl = 314 Atm.); meistenteils aber beträgt diese Grösse 600 bis 700 Atm.

Die vorliegenden Untersuchungen habe ich auf den Vorschlag des Herrn Prof. Nernst ausgeführt; meine Aufgabe war, neue experimentelle Aufgaben zur Entscheidung dieser jedenfalls sehr komplizierten Frage zu liefern.

Eigene Untersuchungen.

I.

Zuerst möchte ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen für Monochloressigsäure angeben (CH_2ClCO_2H). Diese Säure ist besonders gut dazu geeignet, um in die Untersuchungen vorliegender Art einzuführen: ihre molekulare Leitfähigkeit ist von Ostwald[1]) bestimmt worden; ein so grosser Meister der Messungsmethoden wie Kohlrausch[2]) hat ihre Volumverhältnisse bei Auflösung im Wasser festgestellt.

Ich konnte demnach meine Resultate mit denen von Kohlrausch vergleichen, was mir die Möglichkeit gab, in dieser Weise den Grad der Genauigkeit meiner Messungen zu prüfen und die völlige Brauchbarkeit der von mir angewandten Untersuchungsmethode mit Sicherheit festzustellen[3]).

---

[1]) Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren usw. Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 170 (1889).

[2]) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. 53 (1894).

[3]) Da ich hauptsächlich in meinen Untersuchungen mit den Bestimmungen der spezifischen Gewichte verschiedener Lösungen, teilweise mit Hilfe des Pyknometers, zu tun hatte, so habe ich ausserdem, um die Genauigkeit der Messungen in meinen Arbeitsbedingungen abzuschätzen, die Bestimmungen der spezifischen Gewichte der $NaCl$-Lösungen nach Kohlrausch wiederholt: meine Resultate stimmen mit denen von Kohlrausch bis zur fünften Stelle überein. Dieselbe Übereinstimmung, d. h. bis zur fünften Stelle, zeigten auch die von mir mehrfach

Auch der Umstand ist von Wichtigkeit, dass Monochloressigsäure in Wasserlösungen eine Dissociationskonstante mittlerer Grösse aufweist: diese ($100\,K$) ist 0·155 gleich, während z. B. die Dissociationskonstante der Essigsäure = 0·0018 und der Trichloressigsäure = 121 ist. Dementsprechend bietet Monochloressigsäure in verdünnten Lösungen von $^1/_{16}$- bis $^1/_{256}$-norm. eine Reihe von Dissociationsstufen, die zwischen 14·55 und 46·20% liegen.

Meine nächste Aufgabe war, Volumkontraktionen der Lösungen von $CH_2ClCOOH$ in verschiedenen Konzentrationen zu untersuchen und die Verhältnisse, in denen diese Kontraktionen zu den Dissociationsstufen des gelösten Stoffs stehen, zu bestimmen.

Die Untersuchung ging in folgender Weise vor sich: es wurden die spezifischen Gewichte einer Serie von Lösungen verschiedener Konzentrationen mittels der Auftriebsmethode festgestellt. Ich habe dabei diejenigen Konzentrationen gewählt, für welche von Ostwald berechnete Werte der molekularen Leitfähigkeiten vorhanden waren, was für die weitere Behandlung der gewonnenen Resultate von Bedeutung sein soll.

Auf Grund der gefundenen Zahlenwerte der spezifischen Gewichte wurden von mir die in den Lösungen stattgefundenen Volumänderungen berechnet. Die letzten, wie es bei derartigen Untersuchungen üblich ist, habe ich auf das Molekularvolumen des gelösten Stoffes bezogen, was am einfachsten nach der nächstfolgenden Formel geschehen konnte[1]):

$$\varphi = \frac{M}{d_0} - 1000\,V\,\frac{d - d_0}{d_0}.$$

Es bedeutet in dieser Formel φ das Molekularvolumen des gelösten Stoffes nach der Auflösung; M das Molekulargewicht (in g-Molekülen) desselben; V die Anzahl Liter, in denen ein Mol des Körpers gelöst ist; d_0 das spezifische Gewicht des Lösungsmittels; d das spezifische Gewicht der Lösung.

So habe ich einerseits die Grössenwerte φ für Lösungen verschiedener Konzentrationen erhalten und anderseits, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und mit Hilfe der von Ostwald festgestellten molekularen Leitfähigkeiten, die Werte des Dissociationsgrades berechnet.

wiederholten Bestimmungen eines und desselben Stoffs bei verschiedenen Temperaturen, reduziert auf Wasser von 4°. Dieser Grad der Übereinstimmung ist, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, vollkommen ausreichend, um die stattfindenden Volumänderungen in den Lösungen aufzudecken.

[1]) Die Ableitung dieser Formel siehe z. B. bei Kohlrausch loc. cit. oder Walden loc. cit.

Daraus lassen sich die Grössen der Kontraktion pro ein dissociiertes Molekül, d. h. $\frac{\Delta \varphi}{\Delta \alpha} = \frac{\varphi - \varphi'}{\alpha - \alpha'}$, ohne Schwierigkeiten ableiten. Die gewonnenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

$CH_2ClCOOH$ im Wasser.

m	V	$100\,\alpha$	d_{20^0}	Mol.-V. φ	$\frac{\Delta \varphi}{\Delta \alpha}$
0·62	16	14·55	1·002231	58·46	
					10·4
0·0158	64	26·92	1·000589	57·17	
					9·4
0·00399	256	46·20	1·000156	55·35	

Die Spalte m enthält die Anzahl von g-Molekülen in einem Liter Lösung; V bedeutet die Verdünnung in Litern (auf ein g-Mol); $100\,\alpha$ bezeichnet den Dissociationsgrad in Prozenten; die Spalte d zeigt die spezifischen Gewichte der untersuchten Lösungen; Mol.-V. Molekularvolumina der gelösten Säure. Die letzte Spalte gibt die Zahlenwerte $\frac{\Delta \varphi}{\Delta \alpha}$ der Kontraktionen pro ein dissociiertes Molekül an.

Die Tabelle 1 zeigt, dass mit der Zunahme der Dissociation eine Abnahme der Molekularvolumina verbunden ist, was auf eine entsprechende Kontraktion des Lösungsvolumens hinweist. Wir können dabei sehen, dass diese Kontraktion, auf ein dissociiertes g-Molekül bezogen, den Wert von 9·4—10·4 ccm erreicht, was in einer völligen Übereinstimmung mit den vorher erwähnten Untersuchungen von Drude und Nernst und von Walden steht.

II.

Der Hauptunterschied zwischen den Ansichten von Tammann einerseits und Drude, Nernst und Walden anderseits liegt in der Beurteilung der Rolle der elektrisch geladenen Ionen: nach erstern Autoren sind sie es, die einen besonders hohen Zuwachs des Binnendruckes bedingen; nach Tammann ist die elektrische Ladung von Molekülen von unwesentlicher Bedeutung, — die Vermehrung des innern Druckes wird durch die den chemischen Affinitäten entsprechende Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes bedingt; je mehr Moleküle es in der Lösung gibt, desto grösser wird die Vermehrung des innern Drucks, ungeachtet, ob die Moleküle geladen oder nicht geladen sind.

Als neues Material für die Entscheidung dieser streitigen Frage könnten folgendermassen angestellte Versuche dienen. Nehmen wir an, dass wir irgend einen Stoff besitzen, der, je nach der Konzentration,

einmal in Form einzelner Moleküle, ein anderes Mal in Form mehr oder weniger zusammengesetzter Komplexe, wo viele einzelne Moleküle zu Molekülaggregaten vereinigt sind, in dem gegebenen Lösungsmittel auftritt.

Indem wir die Lösungen eines solchen Stoffes in verschiedenen Konzentrationen untersuchen, werden wir ganz verschiedene Resultate, je nach dem Standpunkt von Drude und Nernst oder nach dem von Tammann erwarten müssen. Nach Tammann sollten wir, im Angesicht der Vermehrung der Anzahl freier Moleküle in den Lösungen schwacher Konzentrationen, eine Vermehrung des Binnendruckes und demzufolge eine Kontraktion des Volumens der Lösung erwarten. Nach Drude und Nernst läge umgekehrt gar kein Grund vor, irgend welche beträchtliche Veränderungen weder im Binnendrucke, noch in dem Volumen der Lösungen vorauszusetzen, da bei einer derartigen Dissociation die Bildung von Ionen vollständig fehlen sollte.

Auf Grund der Untersuchungen von Beckmann[1]), Auwers[2]) u. a. ist uns eine ganze Reihe von Stoffen bekannt, welche den vorhergestellten Forderungen entsprechen. So z. B. bildet der Äthylalkohol in Benzol schon bei der Konzentration 4·56 Mol. auf 1000 ccm Komplexe, die aus sechs Molekülen zusammengesetzt sind; bei schwächern Konzentrationen aber, von 1 Mol und weniger auf 1000 ccm, haben wir mit einzeln bleibenden Molekülen zu tun. Es bieten also Lösungen des Äthylalkohols in Benzol ein ausgezeichnetes Material dar, um die erwähnten Theorien zu prüfen.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise geführt: Es wurden zuerst die spezifischen Gewichte des von Kahlbaum gelieferten Äthylalkohols und Benzols untersucht. Ihre Werte wurden mittels der Auftriebsmethode festgestellt, unter Berücksichtigung der Anweisungen von Kohlrausch, die in seinen bekannten Untersuchungen der spezifischen Gewichte von verdünnten Salzlösungen[3]) angegeben sind.

Es wurden ferner Lösungen von Äthylalkohol in Benzol in verschiedenen Konzentrationen hergestellt und ihre spezifischen Gewichte bis in die fünfte Dezimale bestimmt. Es wurde auf diese Weise eine Reihe von Daten gewonnen, welche dann für die Berechnung der Volumänderungen, die in den untersuchten Lösungen stattgefunden haben,

---

[1]) Über die Methode der Molekularbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888).

[2]) Über den Einfluss der Natur des Lösungsmittels auf das kryoskopische Verhalten von Phenolen. Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 300 (1899).

[3]) Kohlrausch und Halwachs, Wied. Ann. **53**, (1894).

benutzt wurden. In der Tabelle 2 sind die von mir erhaltenen Resultate angeführt.

Tabelle 2.
Äthylalkohol in Benzol.

Anzahl ccm im Liter	Anzahl Mol im Liter	Spez. Gew. bei 20°	Mol.-Vol. bei 20°
2	0·034	0·87817	60·41
4	0·068	0·87797	60·18
6	0·102	0·87777	59·79
10	0·170	0·87735	59·63
20	0·337	0·87635	59·51
40	0·660	0·87445	59·24
60	0·972	0·87280	58·96
120	2·056	0·86670	58·83
200	4·35	0·86290	58·91
300	5·14	0·85173	58·32
600	10·28	0·82620	58·26

Spez. Gew. von $C_6H_{6\,20^0}$ — 0·878434.
Spez. Gew. von $C_2H_6O_{20^0}$ — 0·78970.
Mol.-Vol. von $C_2H_6O_{20^0}$ — 58·27.

Für eine Bewertung dieser Resultate sind in der Tabelle 3 die Daten von Beckmann angegeben, die er bei den Untersuchungen der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen des Alkohols in Benzol gewonnen hat. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, tritt Äthylalkohol in der Lösung nur bei sehr schwachen Konzentrationen — 0·03 bis 0·094 Mol pro Liter in Form einzelner Moleküle auf. Bei den Konzentrationen 4·5 Mol. pro Liter haben wir mit den Komplexen bis 6 Mol. zu tun.

Tabelle 3.
Nach Beckmann.
Äthylalkohol in Benzol.

Anzahl Mol pro Liter[1]	Prozentgehalt	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
0·0313	0·144	0·175	45·9
0·094	0·432	0·480	50·1
0·205	0·946	1·360	80·5
0·641	2·952	1·705	96·4
1·045	4·809	2·220	121
2·41	11·10	3·445	179
4·56	21·00	5·000	234

Mol.-Gew. von C_2H_6O — 46.

[1]) Berechnet von mir.

Indem wir die Daten der beiden Tabellen 2 und 3 zusammenstellen, können wir zu folgenden Ergebnissen kommen:

1. Trotzdem, dass bei der Verminderung der Konzentration der Lösung von Äthylalkohol in Benzol eine Dissociation der komplexen Moleküle und demzufolge eine starke Vermehrung der Gesamtzahl der wirkenden Moleküle stattfindet, ist keine Kontraktion des Volumens zu beobachten; vielmehr kann, umgekehrt, eine leichte Vergrösserung des Volumens, bzw. eine Abnahme des Binnendruckes konstatiert werden.

2. Da bei der Dissociation der Aggregate der Alkoholmoleküle selbstverständlich keine Rede über die Entstehung der elektrisch geladenen Moleküle sein kann, so entsprechen die beobachteten Volumverhältnisse der Lösungen von Äthylalkohol in Benzol völlig den Erwartungen, die man sich auf Grund der Elektrostriktionshypothese von Drude und Nernst bilden muss.

Da bei der Auflösung des Alkohols in Benzol keine Kontraktion des Volumens der Lösung stattfindet, so darf man auch auf keine Vermehrung des Binnendruckes in einer derartigen Lösung warten. Eine Bestätigung dafür können die Daten über die Kompressibilität der verschiedenen Lösungen liefern, die man aus der Arbeit von Ritzel entnehmen kann[1]). Ritzel hat unter anderm die Kompressibilität des Benzols, sowie der Lösungen des Alkohols in Benzol bei verschiedenen Konzentrations- und Druckverhältnissen untersucht. In der Tabelle 4 habe ich einige Angaben von ihm zusammengestellt. Für die richtige Bewertung dieser Angaben ist es von Bedeutung, den folgenden Satz von Tammann in Betracht zu ziehen: Gleiche Volumina von Lösung und Lösungsmittel haben bei gleichen innern Drucken gleiche Wärmeausdehnungen und gleiche Kompressibili-

Tabelle 4.

Kompressibilitäten von C_6H_6 und $nC_6H_6 + mC_2H_6O$.

C_6H_6		$nC_6H_6 + mC_2H_6O$		
p	$\beta . 10^6$	$\beta' . 10^6$	p'	
101	85·2	87·9	109	25 Mol. C_6H_6 + 75 Mol. C_2H_6O
213	76·5	76·7	232·5	
345·5	71·3	70·8	365	
101	85·2	87·5	121·5	50 Mol. C_6H_6 + 50 Mol. C_2H_6O
345·5	71·3	72·3	355	

p und p' der äussere Druck in Atmosphären.
β und β' Kompressibilität.

---

[1]) Gaslöslichkeit, Kompressibilität und Oberflächenspannung. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 319 (1907).

täten[1]), und umgekehrt: bei gleichen Kompressibilitäten haben Lösung und Lösungsmittel gleiche Binnendrucke.

Indem wir die ähnlichen (leider gibt Ritzel kein Material für die gleichen) Grössen der Kompressibilitäten untereinander vergleichen, finden wir, dass auch die Druckverhältnisse, unter denen jene gewonnen sind, sehr nahe zueinander stehen, d. h. $K + p$[2]) mehr oder weniger dem $K' + p'$ gleich sind, so dass auch K von K' sich nur wenig unterscheidet. Indem ich sage: dass K von K' sich wenig unterscheidet, denke ich an die Hunderte von Atmosphären, in welchen sich der Unterschied zwischen K und K' bei Salzlösungen in Wasser äussert. Wir finden also bei Ritzel eine, und zwar auf einem ganz andern Wege gewonnene Bestätigung unserer Ergebnisse.

III.

Als ein drittes Objekt für die Untersuchung wurde Amylacetat, $C_5H_{11}CH_3COO$, gebraucht. Wie bekannt, kann es unter entsprechenden Bedingungen nach der Formel:

$$C_5H_{11}CH_3COO \rightleftarrows C_5H_{10} + CH_3COOH,$$

unter Bildung von Amylen und Essigsäure dissociieren[3]).

Es konnte darum von grossem Interesse sein, die Volumänderungen für nicht dissociierten Ester einerseits und für seine Dissociationsprodukte: Amylen und Essigester, anderseits festzustellen.

Als Lösungsmittel wurde wiederum Benzol gebraucht, der, dank seiner unbedeutenden Dielektrizitätskonstante, durch eine sehr schwache Dissociationskraft ausgezeichnet ist. Es besitzen im Gegenteil viele in Benzol gelöste Substanzen, wie organische Säuren, Phenole und dergleichen eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Molekülkomplexe. Dementsprechend bildet Säure mit Amylen in Benzol unter sonst vergleichbaren Umständen viel mehr Ester als in Äther[4]).

Alle die genannten Stoffe wurden von Kahlbaum geliefert, wobei, nach der Mitteilung der Fabrik, Amylen (iso-) und Amylacetat (iso-) aus einem und demselben Amylalkohol hergestellt worden waren. Daraus dürfte man die Hoffnung ziehen, dass das gebrauchte Amylen wenigstens in bezug auf sein spezifisches Gewicht sich nicht bedeutend von dem Amylen des Amylacetats unterscheiden wird.

---

[1]) Loc. cit. S. 52.

[2]) K bedeutet den innern, p den äussern Druck.

[3]) Siehe Nernst, Theoret. Chemie. S. 460.

[4]) Nernst, loc. cit. S. 468.

Eine Untersuchung der spezifischen Gewichte der genannten Stoffe erlaubte, ihre Molekularvolumina festzustellen. Es ergab sich dabei, dass bei der Bildung von Amylacetat (Mol.-Vol. = 149·06) aus Amylen (Mol.-Vol. = 104·12) und Essigsäure (Mol.-Vol. = 57·09) eine Kontraktion stattfinden muss, da das Molekularvolumen des Amylacetats (149·06) um 12 ccm kleiner ist als die Summe der Molekularvolumina des Amylens und der Essigsäure (161·21).

Diesen Umstand soll man bei der Beurteilung der weiter folgenden Ergebnisse nicht aus den Augen verlieren.

Tabelle 5.

Amylacetat (iso-) in Benzol.

Spez. Gew. von $CH_3COO(C_5H_{11})$ bei 20° = 0·870843.

ccm im Liter	Anzahl M im Liter	Spez. Gew. bei 20°	Mol.-Vol. 19° φ
600	4·0194	0·872 853	149·35
150	1·004	0·876 507	149·95
30	0·2008	0·878 002	150·22
6	0·0402	0·878 392	148·96
		Mittel:	149·62
		Mol.-Vol. von $CH_3CO_2(C_5H_{11})$:	149·06

Wie es die Tabelle 5 zeigt, kommt bei der Auflösung des Amylacetats in Benzol keine merkliche Volumänderung zum Vorschein: kleine Abweichungen gegen den Mittelwert von φ liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Nehmen wir jetzt an, dass Amylacetat in Benzol sich allmählich zu dissociieren anfängt, bis zum völligen Zerfall in Amylen und Essigsäure. Die dabei zustande kommenden Volumverhältnisse werden wir am besten kennen lernen, wenn wir dieselben in Lösungen verschiedener Konzentrationen von Amylen und Essigsäure in Benzol untersuchen. Die Resultate solcher Untersuchungen sind in den Tabellen 6 und 7 dargestellt.

Tabelle 6.

Amylen (iso-) in Benzol.

Spez. Gew. von C_5H_{10} bei 19° = 0·67229.

ccm im Liter	Anzahl M im Liter	Spez. Gew. bei 19° auf Wasser bei 4° reduziert	Mol.-Vol. bei 19°
500	4·802	0·777 24	103·95
125	1·2005	0·854 75	103·37
31·25	0·3001	0·873 70	102·67
7·81	0·075	0·878 32	101·64
1·95	0·0187	0·879 417	98·07
		Mittel:	101·94
		Mol.-Vol. von C_5H_{10} bei 19°:	104·12

Tabelle 7.

$C_2H_4O_2$ in Benzol.

Spez. Gew. von $C_2H_4O_2$ bei 17·50° = 1·05272.

ccm im Liter	Anzahl *M* im Liter	Spez. Gew. bei 17·50°	Mol.-Vol. bei 19°
500	8·77	0·956 190	58·50
100	1·75	0·894 69	59·52
20	0·35	0·883 853	59·69
2	0·035	0·881 356	62·06
		Mittel:	59·94
		Mol.-Vol. von $C_2H_4O_2$ bei 19°:	57·09

Aus der Betrachtung dieser Tabellen geht hervor, dass, während Amylen beim Verdünnen der Lösungen eine Verminderung des Molekularvolumens aufweist, Essigsäure im Gegenteil eine entsprechende Zunahme des Volumens erfährt, so dass die Summe von Mittelwerten der Molekularvolumina wiederum etwa 161 gleich ist, d. h. um 12 ccm grösser als das Mittelmolekularvolumen von Amylacetatlösungen (149·62). Diese Verhältnisse sind in der nächstfolgenden Zusammenstellung leicht übersichtlich.

Vor der Auflösung:

Mol.-Vol. von Amylen	104·12
Mol.-Vol. von Essigsäure	57·09
	161·21
Mol.-Vol. von Amylacetat	149·06
Kontraktion:	+ 12·15 ccm

Nach der Auflösung:

Mittleres Mol.-Vol. von Amylen	101·94
Mittleres Mol.-Vol. von Essigsäure	59·94
	161·88
Mol.-Vol. von Amylacetat	149·62
Kontraktion:	+ 12·26 ccm

Es folgt daraus, dass bei der Dissociation des Amylacetats unter Bildung zweier neuen Stoffe eine bedeutende Zunahme des Volumens der Lösung zu konstatieren ist, und demzufolge wird auch keine Vermehrung, vielmehr im Gegenteil eine Abnahme des Binnendrucks zu erwarten sein. Diese Verhältnisse stimmen mit der Elektrostriktionstheorie völlig überein, da die Dissociation des Esters in Alkohol und Säure ohne Bildung der elektrisch geladenen Ionen sich vollzieht, so dass bei diesem Prozess keine Elektrostriktion vorhanden sein könnte.

IV.

In den vorliegenden Untersuchungen hatten wir mit drei verschiedenen Typen von Lösungen zu tun. Jede von diesen Typen umfasst eine Anzahl einzelner Fälle, die natürlich alle dieselben Verhältnisse zeigen müssen wie diejenigen, die untersucht worden waren. Es wurden untersucht:

1. Lösungen, in denen ein mehr oder weniger ausgesprochener Zerfall von Molekülaggregaten des gelösten Stoffs stattfindet (C_2H_6O in C_6H_6).

Da dabei natürlich keine Rede von einer Bildung geladener Moleküle sein kann, so kommt dementsprechend auch keine Vermehrung des innern Drucks vor.

2. Lösungen, in welchen ein vollständiger Zerfall einer Substanz in zwei voneinander verschiedene Substanzen erfolgt ($C_5H_{11}CH_3CO_2 = C_5H_{10} + CH_3COOH$).

In diesen Fällen ist wiederum keine elektrolytische Dissociation vorhanden, und demnach finden wir auch hier keine Kontraktion und folglich keine Vermehrung des Binnendrucks.

3. Lösungen, in welchen eine mehr oder weniger weitgehende elektrolytische Dissociation stattfindet.

Eine Menge von Untersuchungen[1]) hat für diesen Typus von Lösungen einstimmig eine Kontraktion und dementsprechend eine Vermehrung des Binnendrucks nachgewiesen. Es ist besonders wichtig, sich dabei zu merken, dass diese Vermehrung des Binnendrucks bei der Spaltung eines binären Elektrolyten in seine Ionen parallel der Anzahl der dissociierten Moleküle wächst. In wässerigen Lösungen kann man in diesen Fällen eine Kontraktion um 9 bis 13 ccm pro Grammäquivalent des dissociierten Stoffs beobachten, was nach Tammanns Studien einer Vermehrung des Binnendrucks um etwa 200 Atm. entspricht.

In den Untersuchungen von Walden finden wir ungefähr dieselben Verhältnisse auch für die Lösungen der Elektrolyte in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Das Verhalten aller drei untersuchten Typen spricht übereinstimmend zugunsten der Elektrostriktion als der Hauptursache für die beträchtlichen Vermehrungen des Binnendrucks.

Es bleibt nun noch ein vierter Typus von Lösungen zu erwähnen, und zwar Lösungen organischer Stoffe, wie Zuckerarten, Glycerin, Carbamid, Urethan u. a. m., die keine Elektrolyte sind und dennoch ähnliche Erscheinungen des Zuwachses des Binnendrucks aufweisen.

[1]) Traube, Kohlrausch, Drude u. Nernst, Carrara u. Levi, Walden.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass wir in diesen letzten Fällen mit einem Typus von Lösungen zu tun hätten, dessen Verhältnisse zu einer ganz andern Ordnung als die der drei oben erwähnten Typen gehören sollten. Allerdings stehen wir hier vor einer erst durch zukünftige Untersuchungen zu lösenden Aufgabe.

Es ist möglich, wie Nernst meint, dass „es sich hier um Zwitterionen, die natürlich ebenfalls eine Elektrostriktion hervorrufen müssen," handeln könnte[1]).

Die vorliegende Arbeit habe ich im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und das Interesse, das er an meiner Arbeit nahm, meinen aufrichtigen Dank sagen.

Herrn Prof. Marckwald und Herrn Dr. v. Wartenberg bin ich für einige freundliche Anweisungen besten Dank schuldig.

[1]) Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 389.

Berlin, August 1910.

Über Dampfdrucke binärer Gemische betrachtet im Lichte der Theorie von van der Waals. II.

Von

Ph. Kohnstamm.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 10.)

Vor etwa zehn Jahren teilte ich unter obenstehendem Titel[1]) einige Resultate der van der Waalsschen Theorie über Dampfdrucke binärer Gemische mit. Bis vor sehr kurzer Zeit hatte ich keine Veranlassung, etwas an den damaligen Auffassungen zu ändern, in der jüngsten Zeit zeigte es sich mir jedoch bei der Bearbeitung des Kapitels Dampfdruckkurven für den zweiten Teil des Lehrbuchs der Thermodynamik[2]), der, wie ich hoffe, in kurzer Frist erscheinen wird, dass es möglich ist, durch Einführung einer von van der Waals seither in den Vordergrund des Interesses gerückten Hilfsgrösse die erhaltenen Resultate nicht unbeträchtlich zu erweitern, speziell was die Ausführungen über den zweiten Differentialquotienten der Dampfdruckkurve[3]) anlangt.

Bevor wir uns jedoch diesen Betrachtungen zuwenden, müssen wir einen Augenblick stillstehen bei der Bedeutung dieser Hilfsgrösse und ihrer Anwendung auf den ersten Differentialquotienten. Diese Hilfsgrösse ist der Dampfdruck des „einheitlich gedachten Gemisches". Bekanntlich lautet die Zustandsgleichung für ein g-Mol eines binären Gemisches, wenn wir absehen von der jedenfalls bestehenden Abhängigkeit von b vom Volumen und den andern Komplikationen[4]), die auch für einheitliche Stoffe auftreten:

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}, \qquad (1)$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 41 (1901).

[2]) Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit flüssig-gasförmigen Phasen. Nach Vorlesungen von van der Waals, bearbeitet von Ph. Kohnstamm. Leipzig, Barth 1908.

[3]) Loc. cit. S. 58 bis Schluss.

[4]) Siehe van der Waals, Proc. Acad. Amsterdam, June 1910. Die Einführung unserer Hilfsgrösse ist gerade deshalb wichtig, weil sie gestattet, die durch die genannten Vereinfachungen bedingten Fehler wenigstens teilweise zu vermeiden. Wir kommen darauf im Texte zurück.

wo:
$$\left.\begin{aligned} a_x &= a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2 \\ b_x &= b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Es bedeutet hier x die Anzahl g-Mole der zweiten Komponente pro g-Mol des Gemisches; a_1, b_1, a_2 und b_2 sind die auf die reinen Komponenten bezüglichen Grössen, a_{12} ist eine neue, für die gegenseitige Anziehung der beiden gemischten Stoffe spezifische Konstante, b_{12} ist nach Lorentz eine Funktion von b_1 und b_2, und zwar derart, dass die Grösse b, wenn wir b_2 grösser als b_1 wählen, was uns immer freisteht, von $x = 0$ bis $x = 1$ immer wächst[1]). Wir wollen deshalb im folgenden immer die Komponente mit dem grössten Molekül als die zweite bezeichnen und in unsern Diagrammen rechts darstellen, es wird in denselben also überall b von links nach rechts steigen. Die Formel (1) nun ergibt für die Isotherme eines Gemisches von bestimmter Konzentration, da dann $x =$ konstant gedacht werden muss, genau die bekannte Gestalt der van der Waalsschen Isotherme für einheitliche Stoffe mit einem Maximum und Minimum und einem labilen Ast zwischen beiden. Ein Unterschied zeigt sich erst, wenn wir nicht nur die homogenen Zustände, sondern auch die heterogenen in der Fig. 1 angeben wollen. Während nämlich, wie bekannt, der Dampfdruck bei der Kondensation eines einheitlichen Stoffes konstant bleibt und dargestellt wird durch eine Horizontale, so gezogen, dass der Inhalt ABC gleich dem Inhalte CDE ist, muss der Dampfdruck bei der Kondensation eines Gemisches fortwährend steigen, und also etwa durch $A'C'E'$ dargestellt werden. Es lässt sich leicht zeigen, dass auch hier der Inhalt $A'BC' = C'DE'$. Der Punkt E' ist also der Anfang, der Punkt A' das Ende der Kondensation unsers Gemisches. Natürlich stellen die

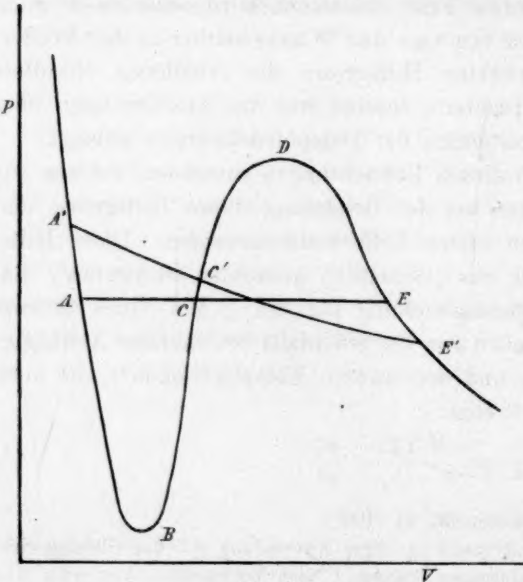


Fig. 1.

[1]) Vgl. Kohnstamm, Proc. Acad. Amsterdam, January 1909, § 3.

dazwischen liegenden Punkte von $A'E'$, nur was den Druck und das Totalvolumen betrifft, den Zustand unseres Gemisches dar; die flüssige und dampfförmige Phase haben aber eine verschiedene Konzentration und somit auch eine andere als die von A' und E'. Wenn wir die Konzentration darstellen auf einer zur Ebene der Zeichnung senkrechten Geraden, treten also die Punkte, welche diese Phasen darstellen, aus der Zeichnungsebene nach vorn und hinten heraus. Nun können wir uns aber denken, dass es einen einheitlichen Körper gibt, dessen Werte für a und b genau gleich sind denjenigen von a_x und b_x für den bestimmten Wert von x, der für unser Gemisch gilt. Die theoretische Isotherme für diesen fiktiven Körper wird also völlig zusammenfallen mit der theoretischen Isotherme für das Gemisch, aber die Teile, die zwei Phasen angeben, werden voneinander abweichen. Während $A'C'E'$ die experimentelle Isotherme für das Gemisch angibt, gibt ACE die experimentelle Isotherme für unsern fiktiven Körper. Wir wollen diesen fiktiven Körper das „einheitlich gedachte Gemisch" nennen; es ist klar, dass dann der Druck der Horizontalen AE den Dampfdruck des einheitlich gedachten Gemisches bei der betreffenden Temperatur darstellt, den wir im folgenden mit p_c bezeichnen werden; die Abszissen von A und E stellen, bzw. das Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes dieser Substanz unter Sättigungsdruck dar.

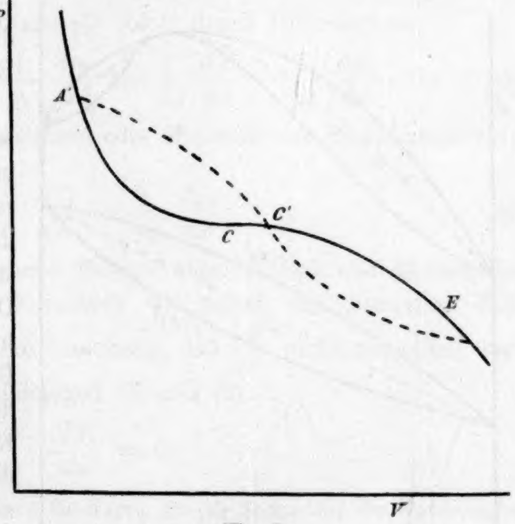


Fig. 2.

Erhöhen wir die Temperatur, so wird die Isotherme die bekannten Formänderungen aufweisen. Bei einer bestimmten Temperatur werden das Maximum D und das Minimum B zusammenfallen. Da die praktische Isotherme $A'C'E'$ immer ansteigend verläuft, wird bei dieser Temperatur das wirkliche Gemisch sich noch in eine flüssige und dampfförmige Phase spalten können; die betreffende Temperatur müssen wir aber nach dem Vorhergehenden als die kritische Temperatur des einheitlich gedachten Gemisches bezeichnen, und den Druck in C als den kritischen Druck

desselben. Es wird ohne weiteres klar sein, dass die gewöhnlichen van der Waalsschen Gleichungen für kritischen Druck und kritische Temperatur:

$$MRT_k = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b}\,;\; p_k = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2} \tag{3}$$

auch für p_k und T_k des einheitlich gedachten Gemisches gelten müssen, wenn wir für a und b die Werte nehmen, welche a_x und b_x erhalten für den von uns gewählten Wert von x. Zwischen p_c, dem Dampfdruck des einheitlich gedachten Gemisches und den Grössen p_k und T_k für dieses Gemisch wird nun wieder die bekannte Gleichung:

$$-l\,\frac{p_c}{p_k} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) \tag{4}$$

gelten, wo l den natürlichen Logarithmus bedeutet und f eine für alle normalen Körper gleiche Konstante = 7. Die Einführung der genannten Grössen p_c, p_k und T_k, die alle der direkten experimentellen Messung unzugänglich sind (Punkt C von Fig. 2 liegt im labilen Gebiete und lässt sich also auch durch Isothermenmessung nur indirekt finden, ebenso wie die Gerade ACE von Fig. 1), mag auf den ersten Blick befremden, wir wollen jetzt zeigen, dass sie für die Theorie der binären Gemische, speziell der Dampfdruckkurven, von der grössten Bedeutung ist.

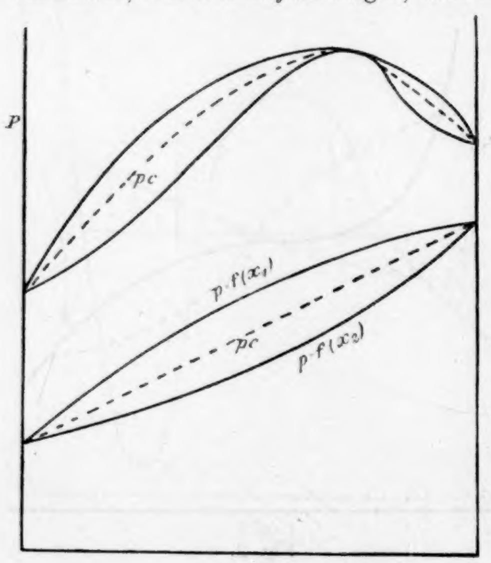


Fig. 3.

Da, wie wir soeben sagten, der Inhalt $ABC = CDE$ und $A'BC' = C'DE'$, während auf $A'C'E'$ der Druck der Stabilität halber immer steigen muss, so muss der Druck auf AE, d. h. p_c, immer liegen zwischen den Drucken bei E' und A', d. h. den Drucken bei Anfang und Ende der wirklich stattfindenden Kondensation. Zeichnen wir nun für alle Gemische von $x = 0$ bis $x = 1$ die Drucke A' und E', so erhalten wir die beiden bekannten Kurven, die den Anfangs- und Enddruck der Kondensation als Funktion von x angeben oder, wie wir auch sagen können, den Sättigungsdruck als Funktion der Flüssigkeits-

und Dampfzusammensetzung. Wie sich von selbst versteht, enden diese Kurven an beiden Seiten in den Punkten, welche den Dampfdruck der reinen Komponenten für die betrachtete Temperatur darstellen. Auch die Kurve, welche den Wert von p_c als Funktion von x darstellt, fängt an und endet in diesen Punkten; nach dem soeben Gesagten muss sie sonst überall zwischen den beiden andern Kurven verlaufen. Nach der Konowalowschen Regel nun hat überall, wo die Kurve $p = f(x_1)$ [1]) ein Maximum oder Minimum hat, der Dampf dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit; die beiden Kurven haben also einen Punkt gemeinsam, und da die Dampfkurve im stabilen Gebiete niemals die Flüssigkeitskurve überschreiten kann, berühren sie sich in diesem Punkte. Die p_c-Kurve, die immer zwischen den beiden andern liegt, muss also ebenfalls hier ein Maximum, bzw. Minimum besitzen. In diesem Falle wird natürlich ACE mit $A'C'E'$ identisch, und das wirkliche Gemisch dessen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung dieselben sind, wird identisch mit dem „einheitlich gedachten".

Wir sehen also, dass wir die Bedingung für ein Maximum der Dampfdruckkurve, $\frac{dp}{dx_1} = 0$, finden, wenn wir die Bedingung $\frac{dp_c}{dx} = 0$ suchen.

Nun liefert unsere Formel (4) sofort durch Differenzieren:

$$-\frac{dlp_c}{dx} = -\frac{1}{p_c}\frac{dp_c}{dx} = \frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} - \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx}. \tag{5}$$

Die Bedingung für ein Maximum oder Minimum der Dampfdruckkurve wird daher:

$$\frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx}. \tag{6}$$

In dieser Formel ist die ganze Theorie über Maxima und Minima der Dampfdrucke enthalten. Betrachten wir zuerst den äussersten Fall, $T = 0$, dann fordert unsere Gleichung, da $\frac{dp_k}{dx}$ nicht unendlich werden kann, wegen der Gleichungen (2) und (3):

$$\frac{dT_k}{dx} = 0\,.$$

---

[1]) Wir wollen weiter immer die Kurve, die die Endpunkte der Kondensation angibt, also den Dampfdruck als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung, mit $p = f(x_1)$ bezeichnen. Es ist dies die gewöhnlich ausschliesslich betrachtete Kurve. Die Betrachtung der Kurve der Anfangspunkte der Kondensation, die wir mit $p = f(x_2)$ bezeichnen werden (x_2 = Dampfzusammensetzung), wird gewöhnlich vermieden und dafür die Partialdruckkurven eingeführt. Man vergleiche die eingangs erwähnte Abhandlung, S. 50.

Wenn wir die Dampfdruckkurven also bis zur tiefsten Temperatur verfolgen könnten, ohne durch das Eintreten des festen Zustandes gestört zu werden, würden wir das Minimum oder Maximum finden bei derselben Konzentration, die ein Minimum oder Maximum für T_k, die kritische Temperatur des einheitlich gedachten Gemisches, aufweist. Wie andere Betrachtungen, die uns hier zu weit führen würden, zeigen, liegt diese Konzentration sehr nahe bei der experimentell feststellbaren minimalen oder maximalen Faltenpunktstemperatur. Dieses Resultat hat van der Waals ohne Hilfe der Grösse p_c schon in der Théorie Moléculaire erhalten (Cont. II S. 19). Er zeigt dort weiter, dass in jedem binären System höchstens ein Maximum oder Minimum für T_k, also auch nur ein solcher Punkt für den Dampfdruck, vorkommen kann. Ich habe schon in der eingangs genannten Abhandlung auf diesen so wichtigen und so wenig beachteten Satz hingewiesen, der sich auch heute noch in völliger Übereinstimmung mit dem Experimente befindet. Streng genommen gilt jedoch die soeben zitierte Ableitung nur für den absoluten Nullpunkt, mit Hilfe der für p_c abgeleiteten Gleichung können wir jedoch weiter gelangen, wie wir sofort sehen werden.

Bevor wir jedoch zu Schlüssen für andere Temperaturen übergehen, müssen wir noch einen Augenblick bei der Anwendung auf $T = 0$ stehen bleiben. Wir können uns den Fall denken, dass T_k ein Minimum hat, $\frac{dT_k}{dx}$ also erst negativ, dann positiv ist. Oder es ist T_k maximal, dann ist $\frac{dT_k}{dx}$ erst positiv, dann negativ. Aus (5) folgt, dass im ersten Falle p_c ein Maximum, im zweiten ein Minimum hat. Es hängen also immer zusammen Minimum des Dampfdrucks mit Maximum von T_k und Maximum des Dampfdrucks mit Minimum von T_k.

Bedenken wir jetzt, dass nach (3):

$$p_k = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2} = \frac{T_k}{8b}$$

$$lp_k = lT_k - lb - l8.$$

Führen wir diesen Wert in (6) ein, so erhalten wir:

$$\left(f\frac{T_k}{T} - 1\right)\frac{dT_k}{T_k dx} = -\frac{1}{b}\,\frac{db}{dx}. \tag{7}$$

Da T immer kleiner als T_k, und $f = 7$ ist, ist $\left(f\frac{T_k}{1} - 1\right)$ positiv; wir haben die zweite Komponente ($x = 1$) so gewählt, dass $\frac{db}{dx}$ immer

positiv ist, es folgt also: $\frac{dT_k}{dx} < 0$, d. h. aber: liegt ein Maximum von T_k vor, Minimum des Dampfdrucks, so ist bei höherer Temperatur das Minimum, verglichen mit der tiefern Temperatur, verschoben nach der Seite, wo T_k abnimmt, d. h. nach grösserm Werte von x (mehr von der Komponente, die das grösste Molekül besitzt). Liegt ein Maximum des Dampfdrucks und Minimum von T_k vor, so liegt bei höherer Temperatur dagegen das Maximum mehr nach der Seite der Komponente, welche das kleinere Molekül besitzt. Und zwar wird bei immer höherer Temperatur ein Maximum des Dampfdrucks sich immer mehr nach links (Komponente mit dem kleinern Molekül) verschieben; ein eventuell vorkommendes Minimum wird sich immer mehr nach rechts, nach der Seite der Komponente mit dem grössern Molekül verschieben. Denn in unserer Formel tritt die Temperatur linear auf. Für einen bestimmten Wert von x können wir also nur einen Wert von T finden, d. h. wenn das Maximum oder Minimum bei einer bestimmten Temperatur bei einem bestimmten Werte von x liegt, kann es bei keiner andern Temperatur bei derselben Konzentration liegen, es muss sich also immer in demselben Sinne weiter bewegen, bis es verschwunden ist, entweder indem es die erste Komponente (wenn es ein Maximum ist) oder die zweite Komponente (Minimum) erreicht, oder indem die Temperatur T_k erreicht wird, d. h. es besteht ein Gemisch, das sich bei seiner kritischen Temperatur und nur bei dieser als ein einheitlicher Stoff beträgt. Dieses Gemisch wird bei einem Wert von x liegen, für welches nach Gleichung (7):

$$\frac{1}{a_x}\frac{da}{dx} = -\frac{5}{6b_x}\frac{db_x}{dx} \quad \frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = -\frac{1}{6b}\frac{db}{dx}.$$

Leitet man direkt aus der Zustandsgleichung ohne Zuhilfenahme der Grösse p_c diesen Wert ab, so findet man:

$$\frac{1}{a_x}\frac{da}{dx} = -\frac{2}{3b}\frac{db}{dx}{}^{1)} \quad \frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = -\frac{1}{3b}\frac{db}{dx}.$$

Nun schliesst sich die hier abgeleitete Gleichung den Versuchen von Quint viel besser an; es zeigt sich also, dass wir durch Einführung von p_c einen Teil der Fehler, die sich ergeben aus Anwendung der Zustandsgleichung mit konstantem b, unschädlich gemacht haben. Wahrscheinlich hängt dies aufs engste damit zusammen, dass die Änderungen, die an der Zustandsgleichung angebracht werden müssen, zwar be-

[1]) Théorie Moléculaire § 9, Cont. II, S. 120.

trächtlichen Einfluss auf die Volumina haben, die Drucke und Temperaturen[1]) aber ziemlich unverändert lassen.

In Übereinstimmung damit bekommt man auch die hier erhaltene Formel auf dem Cont. II, S. 120 angegebenen Wege, wenn man nur für das kritische Volumen $v = 2.4\,b$ statt $v = 3\,b$ einsetzt, was bekanntlich ebenfalls mit den Experimentaldaten viel besser übereinstimmt. Dieser Umstand ist für uns sehr wichtig, weil wir aus ihm schliessen dürfen, dass auch die weiter unten mit Hilfe der Grösse p_c zu berechnenden Resultate sich der Wirklichkeit weit besser annähern werden, als man in Anbetracht der Abweichungen der Zustandsgleichung für kleine Volumina erwarten würde.

Wir können jetzt auch bei jeder beliebigen Temperatur die Lage des Maximums berechnen. Bei der tiefsten Temperatur, die sich im allgemeinen erreichen lässt, ohne dass der feste Zustand störend auftritt, $T = {}^1/_2\,T_k$, finden wir für die Lage des Maximums:

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{12}{13b}\frac{db}{dx} - \frac{1}{T_k}\frac{dT_k}{dx} = \frac{1}{13b}\frac{db}{dx}.$$

Zwischen dieser und der obigen Grenze bewegt das Maximum sich, soweit es experimentell zugänglich ist. Wir werden deshalb im allgemeinen auch nur eine geringe Änderung der Lage desselben erhalten. Für alle Systeme gültige Schlüsse lassen sich darüber jedoch nicht geben, da dies von der Grösse a_{12} abhängen wird, die eine spezifische Grösse für ein bestimmtes Gemisch ist, über die wir im voraus nichts aussagen können. Bei bestimmten Werten von a_{12} wird der Fall eintreten, dass das Maximum sich zur ersten Komponente verschiebt und dann verschwindet. Es muss dies dann eintreten, wenn:

$$\frac{5}{6}\frac{b_{12}-b_1}{b_1} < \frac{a_{12}-a_1}{a_1} < \frac{b_{12}-b_1}{b_1}.$$

Wenn: $$\frac{5}{6}\frac{b_{12}-b_1}{b_1} < \frac{a_{12}-a_1}{a_1} < \frac{12}{13}\frac{b_{12}-b_1}{b_1},$$

fällt dies Verschwinden in das experimentell zugängliche Gebiet. Bei einer bestimmten Temperatur liegt dann das Maximum notwendig gerade am Rande; wie ich schon in der frühern Abhandlung betonte, darf man deshalb allein aus dem Umstand, dass sich nahe am Rande

[1]) Vgl. die neuesten Untersuchungen von van der Waals, Proc. Academy Amsterdam, June 1910. Man darf deshalb jetzt vielleicht die Hoffnung hegen, dass die „Orientierungswerte für a und b", die ich für die Landolt-Börnsteinschen Tabellen aus p_k und T_k berechnet habe, sich den wirklichen Werten weit besser anschliessen werden, als ich damals glaubte.

ein Maximum zeigt, durchaus nicht auf Abnormalität des Gemisches schliessen.

In dem genannten Falle fangen sowohl die Kurve $p = f(x_1)$ als die Kurve $p = f(x_2)$ horizontal an der linken Seite an. Dieser Fall, wo der Grenzwert von $\frac{x_1}{x_2}$ für $x_1 = x_2 = 0$ den Wert 1 hat, scheidet fallende von steigenden Dampfdruckkurven. Verweilen wir noch einen Augenblick bei den andern äussersten.

Wenn der Grenzwert von $\frac{x_1}{x_2}$ unendlich wird, erhalten wir bekanntlich das Raoultsche Gesetz. In der Formel:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}$$

können wir x_2 gegen x_1 vernachlässigen und 1 für $1 - x$ schreiben; wir erhalten bekanntlich:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = -1,$$

d. h. die Kurve $p = f(x_1)$, die hier mit der Partialdruckkurve zusammenfällt, zeigt in der Anfangsrichtung nach dem Punkte $x = 1$, $p = 0$. Die Kurve $p = f(x_2)$ berührt die Achse $x = 0$, wie sich auch ergibt aus:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)}.$$

In dem andern äussersten Falle, wo $\frac{x_1}{x_2}$ sich dem Grenzwerte 0 nähert, d. h. die zweite Komponente die sehr viel flüchtigere ist, wird $\frac{dp}{dx_1} = \infty$. Jetzt berührt die p, x_1-Kurve die Achse $x = 0$, aber deren steigenden Teil. Für den Anfangswert von $\frac{dp}{dx_2}$ erhalten wir:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)} = 1.$$

Diese Kurve ist also anfänglich gegen den Punkt $x = -1$, $p = 0$ gerichtet. Auf einen zwischenliegenden Fall $x_1 = 2x_2$, der wichtig ist für die Konvexität oder Konkavität der p, x_1-Kurve, werden wir bald geführt werden.

In der frühern Abhandlung hatte ich über den zweiten Differentialquotienten der Kurve $p = f(x_1)$ folgendes ausgeführt. Ich hatte nachgewiesen, dass der bekannte Ostwaldsche Satz, dass nur Partialdruckkurven von gleichem Typus auftreten können, kein rein thermodynamischer Satz sei, dessen Richtigkeit der zweite Hauptsatz verbürge, da

seine Geltung davon abhängt, ob eine dort auftretende Grösse μ''_{x_1} ihr Vorzeichen ändern könne zwischen $x=0$ und $x=1$. Ich nahm dann mit van der Waals an, dass dieser Zeichenwechsel nicht stattfinden könne, woraus sich einesteils der Ostwaldsche Satz für die Partialdruckkurven ergab, andernteils aber, dass unter gewissen Umständen entgegen der Ostwaldschen Ansicht die Kurve $p = f(x_1)$ Inflexionspunkte aufweisen müsste, wie das Experiment bestätigte. Ich kam dadurch zu einer Übersicht der möglichen Typen, deren Zahl sich auf neun ergab, von denen fünf jedoch wegfielen, wenn die Beziehung $a_{12}^2 = a_1 a_2$ angenommen wurde, deren Geltung ich damals nicht für unwahrscheinlich hielt[1]). Alle diese Schlüsse nun werden wir im folgenden modifiziert finden durch die Einführung der Grösse p_c. Bevor ich dazu übergehe, dies zu zeigen, möchte ich noch bemerken, dass nicht nur die Annahme $a_{12}^2 = a_1 a_2$, sondern auch die viel allgemeinere $a_{12}^2 \leqq a_1 a_2$ die Typen von Fig. 8 (loc. cit.) ausschliesst, wenn man an den dort gemachten Annahmen festhält, denn es ist dann:

$$\mu''_{x_1} = -\frac{2}{MRT} b_1^2 b_2^2 \frac{\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{12}}{b_1 b_2}}{[b_1(1-x) + b_2 x]^3}. \tag{8}$$

Es ist also, wenn $a_{12}^2 \lesseqgtr a_1 a_2$, der Zähler immer positiv.

Wir werden aber jetzt zu untersuchen haben, ob sich die genannten Annahmen aufrecht erhalten lassen. Die Annahmen, die der Formel (8) zugrunde liegen, sind nun erstens, dass die Grösse b linear von x abhängt (somit $2b_{12} = b_1 + b_2$), zweitens, dass wir die genannte Grösse μ''_{x_1} proportional zu $\frac{d^2 T_k}{dx}$ oder $\frac{d^2 \frac{a}{b}}{dx^2}$ setzen dürfen. Dies aber ist identisch mit der Bedingung, dass wir in Gleichung (5) das zweite Glied auf der rechten Seite gegen das erste vernachlässigen dürfen, denn wie wir jetzt zeigen werden, ist μ''_{x_1} nichts anderes als der zweite Differentialquotient unserer Grösse p_c nach x.

In der vorigen Abhandlung war μ_{x_1} definiert durch:

$$MRT\mu_{x_1} = pv - \int p dv,$$

d. h. $MRT\mu_x$ in einem bestimmten Zustande war der Wert, den die Funktion $pv - \int p dv$ in diesem Zustande annimmt. Um diesen Wert zu bestimmen, haben wir also in Fig. 1 längs der theoretischen Isotherme,

[1]) Seither haben die Experimentaldaten gezeigt, dass man diese Annahme fallen lassen muss. Vgl. Kohnstamm, Proc. Academy Amsterdam, Vol. IV, S. 158 und IX, S. 642.

von einem konstanten Anfangsvolumen aus bis zu dem von uns betrachteten Volumen zu integrieren und dann pv hinzuzuzählen. Da wir für unsern Fall μ_{x_1} bestimmen müssen, d. h. in dem Zustande der Flüssigkeit unter Dampfdruck haben wir die Integration längs der Isotherme Fig. 1 bis zum Punkte A' auszudehnen und das Produkt pv für diesen Punkt hinzuzufügen. Nun können wir aber wegen der Gleichheit der Inhalte ABC und CDE statt der Integration längs der theoretischen Isotherme auch die längs des Weges ECA nehmen, und zweitens können wir wegen der sehr geringen Kompressibilität der Flüssigkeit und dem sehr geringen Unterschied in Druck zwischen A und A' die Integration schon bei A beenden. Wir erhalten also für die Integration längs ECA mit Inachtnahme des Vorzeichens $p_c(v_2 - v_1)$, wo v_2 das Volumen in E, v_1 das Volumen in A und p_c wieder den Druck in diesen Zuständen bezeichnet. Für das Integral bis E erhalten wir, wenn wir annehmen, dass der Dampf den Gasgesetzen folgt:

$$\int_{v_0}^{v_2} p\,dv = MRTl\frac{v_2}{v_0} = -MRTl\frac{p_c}{p_0},$$

wo p_0 eine Integrationskonstante bedeutet, die aus dem Endresultat herausfällt. Wir erhalten somit für:

$$MRT\mu_{x_1} = p_c(v_2 - v_1) + MRTl\frac{p_c}{p_0} + p_c v_1 = p_c v_2 + MRTl\frac{p_c}{p_0}$$
$$= MRT + MRTl\frac{p_c}{p_0},$$

da im Punkte E die Gasgesetze gelten, somit $p_c v_2 = MRT$.

Es folgt:

$$\mu'_{x_1} = \frac{d\mu_{x_1}}{dx_1} = \frac{dlp_c}{dx}$$

$$\mu''_{x_1} = \frac{d^2\mu_{x_1}}{dx^2} = \frac{d^2lp_c}{dx^2}.$$

Wir haben nun diesen Wert in die Formeln (8) der vorigen Abhandlung einzusetzen. Wir wollen das Resultat schon hier mitteilen: es zeigt sich, dass $\frac{d^2lp_c}{dx^2}$ zwischen $x = 0$ und $x = 1$ wohl das Vorzeichen wechseln kann; es ist also der Satz, dass nur Partialdruckkurven gleichen Typus zusammen auftreten können, nicht nur kein rein thermodynamischer Satz, sondern die speziellen Voraussetzungen, unter denen er gilt, brauchen sogar für Gemische normaler Stoffe nicht erfüllt zu sein. Zweitens wird die Zahl der möglichen Kurventypen wieder grösser, als wir früher annahmen. Nicht nur werden verschiedene der Typen Fig. 8 (loc. cit.) auch gelten können, wenn $a_{12}^2 \gtrless a_1 a_2$, sondern

es werden neue, dort nicht vertretene Typen auftreten können. Speziell z. B. entsteht die Möglichkeit eines Typus mit zwei Inflexionspunkten. Bevor wir zur Darlegung des Weges übergehen, auf welchem sich diese Resultate erreichen lassen, wollen wir jedoch eine andere Frage erwähnen, deren Lösung sich ebenfalls auf diesem Wege findet.

Wie van der Waals schon in der Théorie Moléculaire (§ 8) gezeigt hat, wird nämlich $\frac{dp}{dx_1}$ nicht nur 0, wenn Dampf und Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung haben, sondern auch wenn $1 + x_1(1-x_1)\mu''_{x_1} = 0$, oder, wie wir jetzt schreiben können, $1 + x_1(1-x_1)\frac{d^2 lp_c}{dx^2} = 0$ wird. Wir haben dann aber nicht mit einem erreichbaren Punkte zu tun, denn die Bedeutung dieser Bedingung ist gerade, dass der betreffende Zustand labil ist. Jedesmal also, wenn $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ so stark negativ werden kann, dass:

$$1 + x_1(1-x_1)\frac{d^2 lp_c}{dx^2} = 0$$

wird, können wir die p, x_1-Kurve nicht vollständig realisieren; die Komponenten sind im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar. Setzen wir nun für $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ wieder den Wert aus (5) ein, so erhalten wir ein sehr bemerkenswertes Resultat, analog dem oben erhaltenen.

Die Gleichung, welche die Lage des Punktes gibt, wo die Kurve $p = f(x_1)$ in das labile Gebiet tritt, wird alsdann:

$$1 + x_1(1-x_1)\left(\frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} - \frac{dlp_k}{dx}\right) = 0. \tag{9}$$

Diese Gleichung ist nun wieder linear in T, für einen bestimmten Wert von x kann nur ein Wert von T die Gleichung befriedigen. Das bedeutet aber, dass ein Wert von x, der durch Änderung der Temperatur einmal aus dem stabilen in das labile Gebiet getreten ist, bei weiterer Temperaturänderung immer in dem labilen Gebiete bleiben muss. Damit ist also für alle Gemische, auf welche unsere Gleichungen anwendbar sind, die Möglichkeit ausgeschlossen, dass es zugleich einen untern und einen obern kritischen Lösungspunkt geben könne, also ein ganz geschlossenes Gebiet der Entmischung, wie es bei Wasser und einigen Pyridinbasen vorliegt. Dieser Satz ist um so beachtenswerter, weil van der Waals in seinen neuen ausführlichen Arbeiten über die Entmischung zu dem entgegengesetzten Resultate geführt wurde. Es zeigte

sich, dass unter bestimmten Umständen ein Dreiphasendruck bei der tiefsten Temperatur nicht besteht, bei höherer Temperatur auftritt, um dann wieder zu verschwinden. Dabei sind dann aber noch zwei Fälle zu unterscheiden: es kann das Gebiet in tiefe Temperaturen fallen, so dass die kritische Lösungstemperatur nicht mit dem eigentlichen kritischen Gebiete in Berührung kommt, oder aber dies Gebiet kann bei so hohen Temperaturen liegen, dass dies wohl der Fall ist; im letztern Falle sind die beiden Phasen, die bei der kritischen Mischungstemperatur identisch werden, nicht die beiden flüssigen Phasen, sondern die eine flüssige Phase und der Dampf. Diesen letztern Fall nun schliessen unsere Gleichungen nicht aus, da wir uns auf Temperaturen beschränken mussten, bei welchen der Dampf den Gasgesetzen folgt. Der erstere Fall dagegen wird durch unsere Gleichung ausgeschlossen. Und nun zeigt es sich, dass die Experimentaldaten mit diesem Resultate in völliger Übereinstimmung sind. Dass es auch für normale Stoffe ein geschlossenes Entmischungsgebiet geben kann, haben die Untersuchungen von Büchner über Mischungen von CO_2 mit wenig flüchtigen Stoffen gezeigt, aber in diesem Falle liegt dies Gebiet immer oberhalb oder nahe der kritischen Temperatur der Kohlensäure. Aber bei all den bis jetzt untersuchten Systemen ist kein einziger Fall vorhanden, in welchem normale Stoffe den von unserer Gleichung ausgeschlossenen Typus zeigen[1]. Der Unterschied zwischen diesem Resultate und dem von van der Waals erhaltenen liegt auch hier wahrscheinlich in den Änderungen, die in der Zustandsgleichung anzubringen sind wegen der Veränderlichkeit von b usw.; es zeigt sich also auch hier, dass man wenigstens einen Teil der dadurch entstehenden Ungenauigkeiten vermeiden kann durch gleichzeitige Betrachtung von p_c. Sollte weitere experimentelle Untersuchung Fälle zutage fördern, in denen auch für normale Stoffe der Fall Wasser-Pyridinbasen auftritt, so würde dies beweisen, dass die Gleichung (5) eine zu einfache Form hat, und T darin in verwickelterer Form auftreten muss.

Vorläufig dürfen wir, jedenfalls für eine qualitative Untersuchung der Frage, in welchen Fällen Entmischung auf der Kurve $p = f(x_1)$ auftreten wird, die Gleichung (9) benutzen. Nun zeigt diese Gleichung, dass $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ mindestens den Wert -4 erreichen muss, damit Entmischung auftritt, denn $x(1-x)$ ist niemals grösser als $^1/_4$. Daraus folgt noch

[1] Eine grosse Anzahl neuer Systeme und eine Übersicht über alle bis jetzt erhaltenen findet man bei Timmermans und Kohnstamm, Proc. Academy Amsterdam, September 1910.

nicht, dass immer, wenn $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ zwischen $x = 0$ und $x = 1$ den Wert -4 erreichen kann, Entmischung auftritt, denn im allgemeinen wird das Minimum von $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ bei anderer Konzentration als gerade $x = 0{\cdot}5$ liegen. Jedesmal aber, wenn $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ für diese Konzentration unter -4 fällt, liegt ein Teil der p, x_1-Kurve im labilen Gebiete, und muss es Entmischung geben.

Wir haben also die folgenden Fragen zu beantworten:

1. Unter welchen Umständen wird $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ für $x = 0$ und $x = 1$ positiv oder negativ?

2. Unter welchen Umständen kann zwischen diesen Werten von x Vorzeichenwechsel dieser Grösse stattfinden? (Es treten dann Partialdruckkurven von verschiedenem Typus zusammen auf.)

3. Unter welchen Umständen kann $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ für $x = 0{\cdot}5$ unter -4 fallen.

Nun lässt sich leider eine ganz allgemeine Lösung dieser Frage nicht geben. Es ist dies ja leicht erklärlich aus der sehr grossen Anzahl der möglichen Fälle. Um ein binäres Gemisch zu charakterisieren, müssen wir drei voneinander unabhängige Grössen kennen: 1. $n = \frac{b_2}{b_1}$ 2. $k^2 = \frac{a_2}{a_1}$. Diese Grössen sind bekannt, wenn wir die kritischen Temperaturen und Drucke der Komponenten kennen. Wenn wir alle Gemische betrachten wollen, sind diese Grössen in einem sehr weiten Bereiche veränderlich. Drittens müssen wir die gegenseitige Anziehung der beiden Komponenten kennen, die sich nicht aus den Eigenschaften der reinen Komponenten ableiten lässt. Wir wollen diese Grösse festlegen durch 3. $l^2 = \frac{a_{12}}{a_1 a_2}$. Für eine allgemeine Lösung müssten wir also die Abhängigkeitsbeziehungen untersuchen, die sich aus unsern obigen Gleichungen für n, k und l ergeben. Allein an eine so allgemeine Lösung ist nicht zu denken. Sogar wenn wir für n oder k bestimmte Zahlenwerte einsetzen, bleiben die Resultate unübersichtlich. Es bleibt also nichts anderes übrig, als dass wir für n und k bestimmte Zahlenwerte annehmen, d. h. also, ausgehen von einem bestimmten Paar Komponenten, und dann berechnen, welchen Wert l, die gegenseitige Anziehung, haben muss, um die verschiedenen Werte zu erhalten, die entscheiden über die Form der Kurve $p = f(x_1)$.

Bei der Anwendung der so erhaltenen Resultate für die Werte von $\frac{d^2 l p_c}{dx^2}$ müssen wir aber noch einen Umstand beachten. Wie ich schon in der frühern Abhandlung betonte, hat am Rande $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ nicht immer dasselbe Vorzeichen wie μ''_{x_1}, hier $\frac{d^2 l p_c}{dx^2}$, oder, physikalisch gesprochen, auch wenn Partialdruckkurven von gleichem Typus auftreten, kann eine Totaldruckkurve mit einem Inflexionspunkte resultieren. Da:

$$\left[\frac{d^2 p}{dx_1^2}\right]_{x_1=0} = p_0 \mu_0'' \left(2 \lim \frac{x_2}{x_1} - 1\right), \tag{10}$$

hängt dies davon ab, ob der Grenzwert von x_2 grösser oder kleiner ist als $^1/_2 x_1$. Steigt also die Totaldruckkurve vom Rande ab, so hat ihr zweiter Differentialquotient stets das Zeichen von μ_0'', fällt sie, so ist dies nur so lange der Fall, als $x_2 > {}^1/_2 x_1$. Auf dieselbe Art wie oben sehen wir, dass für den Grenzfall $x_2 = {}^1/_2 x_1$.

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_1} = -\frac{1}{2}.$$

Es ist dann im Anfange die Totaldruckkurve gegen den Punkt $x = 1$, $p = {}^1/_2 p_1$ gerichtet. Solange also die Totaldruckkurve im Anfange liegt in dem Winkel ABC (Fig. 4), hat der zweite Differentialquotient dasselbe Vorzeichen wie $\frac{d^2 l p_c}{dx^2}$; liegt sie in dem Winkel CBD, so ist das Vorzeichen das entgegengesetzte; in den Winkel EBD kann die Anfangsrichtung der p, x_1-Kurve nicht eindringen, wie wir oben sahen. Wir müssen also bei der Beurteilung der Konkavität oder Kon-

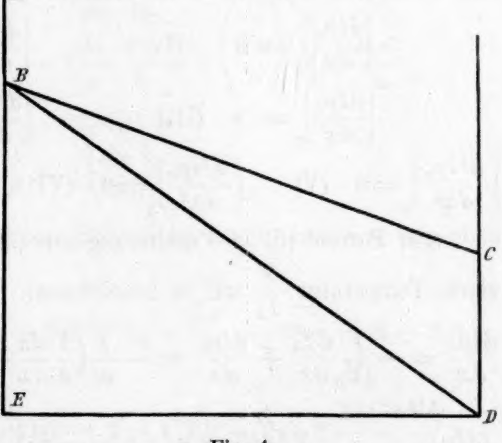


Fig. 4.

vexität der p, x_1-Kurven auch diesem Umstand Rechnung tragen, der nun aber auch wieder aufs engste mit p_c zusammenhängt. Denn es ist für Temperaturen, bei welchen der Dampf den Gasgesetzen folgt:

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu'_{x_1}} = \frac{x_2}{1-x_2} \text{ [1])}$$

[1]) Cont. II, 148.

oder, wie wir oben sahen:

$$\frac{x_1}{1-x_1} e^{\frac{dlp_c}{dx}} = \frac{x_2}{1-x_2}.$$

Für den Grenzfall der Anfangsrichtung erhalten wir also:

$$\left[e^{\frac{dlp_c}{dx}}\right]_{x=0} = {}^1/_2 \quad \text{oder:} \quad \left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_0 = -0{\cdot}693\ldots$$

Für den Grenzfall, den wir auch zu beachten haben, welcher fallende von steigenden p, x_1-Kurven scheidet, finden wir:

$$\left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_0 = 0.$$

Für den andern Rand $x = 1$ werden, wie leicht ersichtlich, die Grenzen:

$$\left[e^{\frac{dlp_c}{dx}}\right]_1 = 2 \quad \text{oder:} \quad \left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_1 = +0{\cdot}693\ldots$$

und:

$$\left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_1 = 0.$$

Wir haben also für bestimmte Zahlenwerte von k und n und für eine bestimmte Temperatur festzustellen, für welchen Wert von l:

$$\left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_0 = 0 \quad \text{(I)} \qquad \left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_0 = -0{\cdot}693 \quad \text{(II)}$$

$$\left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_1 = 0 \quad \text{(III)} \qquad \left[\frac{dlp_c}{dx}\right]_1 = 0{\cdot}693 \quad \text{(IV)}$$

$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_0 = 0 \quad \text{(V)} \qquad \left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_1 = 0 \quad \text{(VI)} \qquad \left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x={}^1/_2} = -4. \quad \text{(VII)}$$

Aus Formel (5) in Verbindung mit (3) folgt, wenn wir die reduzierte Temperatur $\frac{T}{T_k}$ mit m bezeichnen:

$$\frac{dlp_c}{dx} = -\frac{f}{T}\frac{dT_k}{dx} + \frac{dlp_k}{dx} = -\frac{f}{m}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right) + \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{b}\frac{db}{dx}.$$

Also:

$$\left(\frac{dlp_c}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{2f}{m_1}\left(\frac{a_{12}-a_1}{a_1} - \frac{b_{12}-b_1}{b_1}\right) + 2\left(\frac{a_{12}-a_1}{a_1} - 2\,\frac{b_{12}-b_1}{b_1}\right).$$

Es sei: $b_2 = nb_1$, $a_2 = k^2a_1$, $a_{12}^2 = l^2a_1a_2$.

Dann ist: $a_{12} = lka_1 = \frac{l}{k}a_2$.

Wir nennen: $\frac{b_{12}}{b_1} - 1 = g$.

So wird:

$$\left(\frac{dlp_c}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{2f}{m_1}(kl-1-g)+2(kl-1-2g).$$

Wir erhalten also für die Gleichungen (I) und (II):

$$\left(\frac{f}{m_1}-1\right)kl = \frac{f}{m_1}(1+g)-1-2g \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{f}{m_1}-1\right)kl = \frac{f}{m_1}(1+g)-0{\cdot}653-2g.$$

Ebenso für die Gleichungen (III) und (IV), wenn wir $\frac{b_2-b_{12}}{b_2} = h$ setzen:

$$\left(\frac{f}{m_2}-1\right)kl = \frac{f}{m_2}(1-h)-1+2h \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{f}{m_2}-1\right)\frac{l}{k} = \frac{f}{m_2}(1-h)-0{\cdot}653+2h.$$

Für $\frac{d^2lp_c}{dx^2}$ erhalten wir:

$$\frac{d^2lp_c}{dx^2} = -\frac{f}{T}\frac{d^2T_k}{dx^2}+\frac{d^2lp_k}{dx^2} = -\frac{8}{27}\frac{f}{MRT}\frac{d^2\frac{a}{b}}{dx^2}+\frac{d^2la}{dx^2}-\frac{2d^2lb}{dx^2}$$

$$= -\frac{f}{m}\left\{\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{a}-\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b}-2\frac{\frac{da}{dx}}{a}\frac{\frac{db}{dx}}{b}+2\left(\frac{\frac{db}{dx}}{b}\right)^2\right\}+\frac{\frac{d^2a}{dx^2}}{a}$$

$$-\left(\frac{\frac{da}{dx}}{a}\right)^2-\frac{2}{b}\frac{d^2b}{dx^2}+2\left(\frac{\frac{db}{dx}}{b}\right)^2.$$

Woraus folgt mit derselben Bedeutung der Buchstaben wie oben:

$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=0} = -\frac{f}{m_1}\left\{2+8g^2+8g-\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_1}+2k^2-lk(4+8g)\right\}$$

$$+4lk-4l^2k^2+8g^2+2k^2-2-2\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_1}.$$

$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=1} = -\frac{f}{m_2}\left\{2+8h^2-8h-\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_2}+\frac{2}{k^2}-\frac{l}{k}(4-8h)\right\}$$

$$+4\frac{l}{k}-4\frac{l^2}{k^2}+8g^2+\frac{2}{k^2}-2-2\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_2}.$$

$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=1/2} = -\frac{f}{4m_1p}\left[8+\frac{8(n-1)}{p}+2\left(\frac{n-1}{p}\right)^2-\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{pb_1}\right.$$
$$+k^2\left\{8-\frac{8(n-1)}{p}+2\left(\frac{n-1}{p}\right)^2-\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{pb_1}\right\}$$
$$\left.+lk\left\{4\left(\frac{n-1}{p}\right)^2-2\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{pb_1}-16\right\}\right]$$
$$+8\frac{1+k^2-2lk}{1+k^2+2lk}-\frac{16(k^2-1)^2}{1+k^2+2lk}-2\frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{pb_1}+2\left(\frac{n-1}{p}\right)^2,$$

wo $p=\frac{b_{x=1/2}}{b_1}$.

In diese Formeln haben wir nun die gewünschten Werte für n und die damit zusammenhängenden Grössen einzutragen. Es sei z. B. $b_2=2b_1$, dann folgt aus der oben genannten Lorentzschen Formel für b_{12}:

$$b_{12}=1{\cdot}44\,b_1,\quad \text{daher:}\quad \frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_1}=0{\cdot}24,\quad \frac{\frac{d^2b}{dx^2}}{b_2}=0{\cdot}12$$
$$g=0{\cdot}44,\quad h=0{\cdot}28,\quad p=1{\cdot}47.$$

Wir erhalten also für alle Systeme, in denen $n=2$, für unsere Gleichungen:

$$\left(\frac{f}{m_1}-1\right)kl_1=\frac{1{\cdot}44f}{m_1}-1{\cdot}88,\quad \left(\frac{f}{m_1}-1\right)kl_1=\frac{1{\cdot}44f}{m_1}-1{\cdot}533,$$
$$\left(\frac{f}{m_2}-1\right)kl_3=\frac{0{\cdot}72f}{m_2}-0{\cdot}44,\quad \left(\frac{f}{m_2}-1\right)kl_4=\frac{0{\cdot}72f}{m_2}-0{\cdot}093.$$
$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=0}=-\frac{f}{m_1}(6{\cdot}829+2k^2-7{\cdot}52kl_5)+4kl_5-4k^2l_5^2+2k^2-0{\cdot}931.$$
$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=1}=-\frac{f}{m_2}\left(0{\cdot}2672+\frac{2}{k^2}-\frac{1{\cdot}76}{k}l_6\right)+\frac{4l_6}{k}-\frac{4l_6^2}{k^2}+\frac{2}{k^2}-1{\cdot}613.$$
$$\left[\frac{d^2lp_c}{dx^2}\right]_{x=1/2}=-\frac{f}{5{\cdot}88m_1}(14{\cdot}197+3{\cdot}317k^2-14{\cdot}487kl_7)$$
$$+8\frac{(1+k^2-2l_7k)}{1+k^2+2l_7k}-\frac{16(n^2-1)^2}{(1+k^2+2l_7k)^2}+0{\cdot}593.$$

In diese Gleichungen haben wir nun wieder einen bestimmten Wert für k einzutragen, und wir können dann für eine bestimmte

Temperatur, z. B. $m_1 = 0{\cdot}5$, die Übergangswerte von l finden. So erhalten wir für $k^2 = 2{\cdot}10$, also für zwei Komponenten, welche das Verhältnis der kritischen Temperaturen $\frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = 1{\cdot}05$, das der kritischen Drucke $\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}} = 0{\cdot}525$ aufweisen[1]):

$$l_1 = 0{\cdot}9703,\quad l_2 = 0{\cdot}9889,\quad l_3 = 1{\cdot}074,\quad l_4 = 1{\cdot}11,$$
$$l_5 = 1{\cdot}006,\quad l_6 = 0{\cdot}992,\quad 0{\cdot}90 < l_7 < 0{\cdot}95.$$

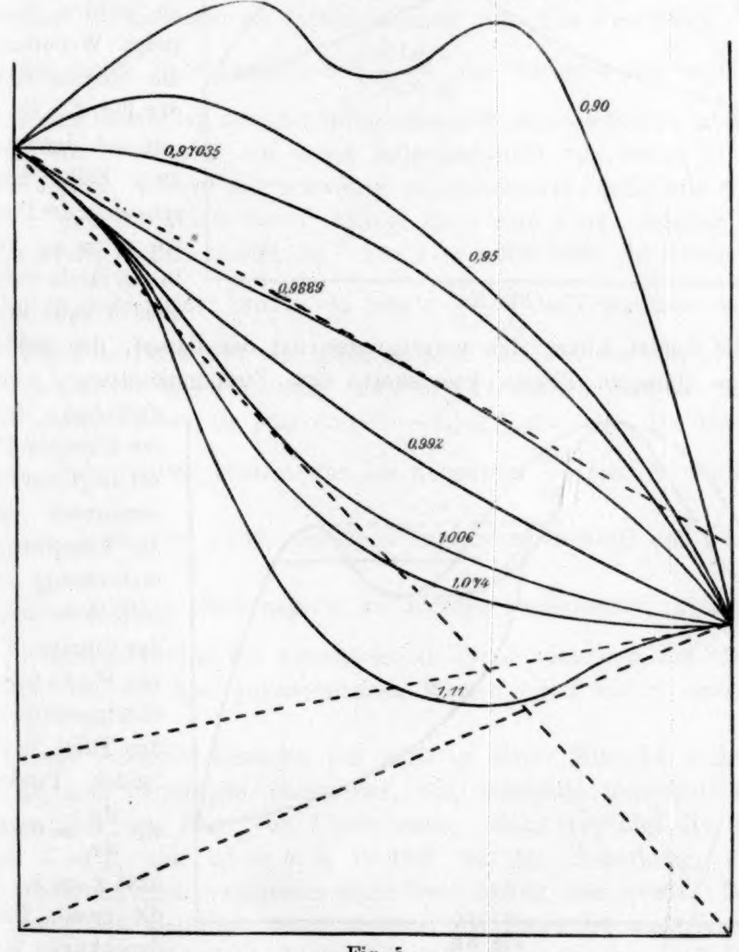


Fig. 5.

[1]) Das Verhältnis der Dampfdrucke finden wir dann natürlich wieder aus (4) zu:

$$l\frac{p_2}{p_1} = -\frac{f}{m}\frac{T_{k_2} - T_{k_1}}{T_{k_1}} + l\frac{p_{k_2}}{p_{k_1}}.$$

Das heisst also, wenn für zwei Stoffe wie die genannten l kleiner als 0·95 wird, wird bei tiefen Temperaturen, für die wir jedoch noch keine Störung durch die feste Phase zu befürchten haben, Entmischung auftreten, während die Dampfdruckkurve an beiden Seiten steigt. Wir erhalten die oberste Kurve der Fig. 5. Es lassen sich dann noch zwei Fälle unterscheiden; der Punkt, wo $x_1 = x_2$, kann in das labile Gebiet, oder er kann in das stabile Gebiet fallen. Im erstgenannten hat der Dampf, der mit den beiden flüssigen Phasen koexistiert, eine Zusammensetzung, welche zwischen denen der flüssigen Phasen liegt; im letztgenannten liegt die Dampfzusammensetzung ausserhalb derjenigen der flüssigen Phasen. Fig. 6a und 6b illustrieren die beiden Fälle. In den beiden Punkten, wo $\frac{dp}{dx} = 0$ ohne dass $x_1 = x_2$, hat die zweite Totaldruckkurve Wendepunkte (vgl. Théorie Moléculaire § 8). Die Grenze zwischen diesen beiden Fällen liesse sich nur durch sehr verwickelte, kaum lohnende Berechnungen feststellen, man kann erwarten, dass der Fall von 6a

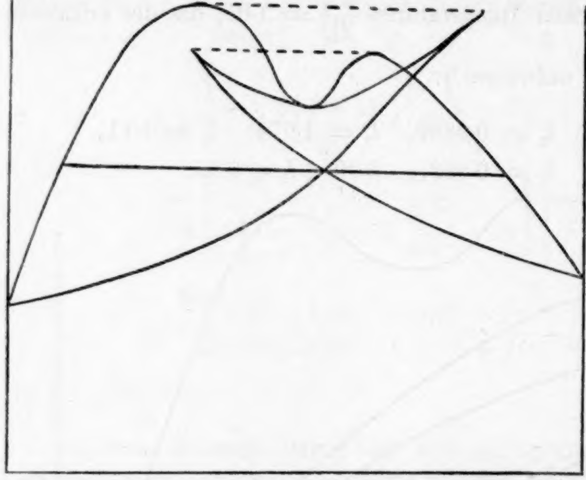


Fig. 6a.

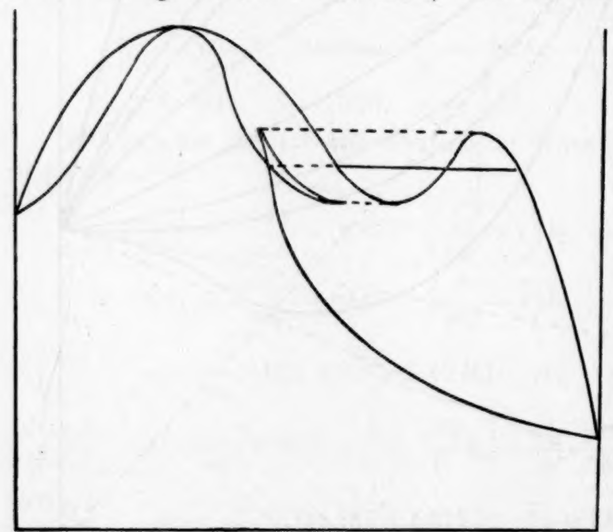


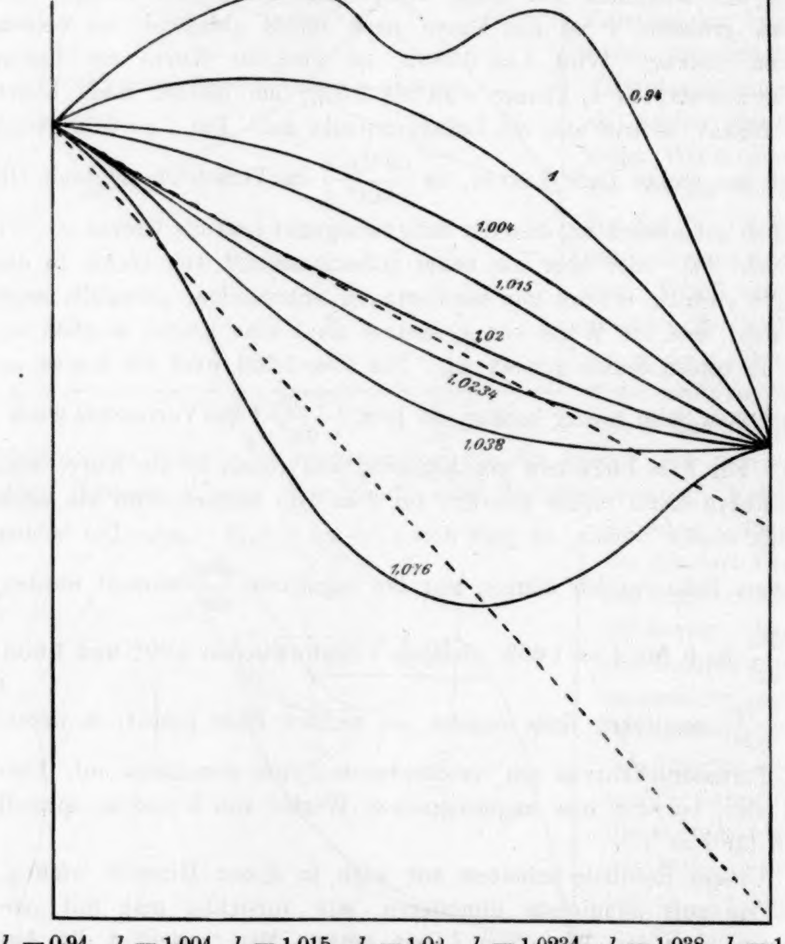
Fig. 6b.

für die grössern Werte von l, der Fall 6b für die kleinern gelten wird. Wenn $l = 0{\cdot}95$ wird, besteht keine experimentell konstatierbare Entmischung mehr, das Entmischungsgebiet liegt zu tief. Die Kurve hat ein Maximum mit zwei konkaven Enden. Für $l = 0{\cdot}9703$ liegt das Maximum bei tiefer Temperatur gerade am Rande. Bei etwas grösserm l ist die Kurve nach rechts abfallend, an beiden Seiten konkav. Wird $l = 0{\cdot}9889$, so wird die Kurve am linken Ende konvex, da x_2 kleiner wird als $0{\cdot}5\,x_1$; am rechten Ende bleibt sie konkav, es tritt also ein Inflexionspunkt auf. Für $l = 0{\cdot}992$ wird auch das rechte Ende konvex, da $\left(\frac{d^2 lp_c}{dx^2}\right)_1$ das Vorzeichen wechselt. Ob dies so aufzufassen ist, dass der Inflexionspunkt jetzt die Grenze $x = 1$ erreicht hat, oder aber ein neuer Inflexionspunkt von rechts in die Kurve eintritt, scheint mir schwierig zu entscheiden, jedenfalls zeigt es sich, dass für Werte von l, kleiner als 1 eine Kurve, möglich ist, die an beiden Seiten konvex ist. Für $l = 1{\cdot}006$ wird die Kurve an der linken Seite wieder konkav, da jetzt $\left(\frac{d^2 lp_c}{dx^2}\right)_0$ das Vorzeichen wechselt. Für $l = 1{\cdot}074$ tritt ein Minimum von rechts in die Kurve ein; die Kurve bleibt rechts konvex; für $l = 1{\cdot}11$ endlich wird sie auch rechts wieder konkav, da jetzt dort $(1 - x_2) < {}^1\!/_2(1 - x_1)$. Die beiden letztern Fälle freilich können nur bei negativem $\frac{d^2a}{dx^2}$ erreicht werden, da $\frac{d^2a}{dx^2} = 0$ für $l = 1{\cdot}069$. Solange l liegt zwischen $0{\cdot}992$ und $1{\cdot}006$ ist $\frac{d^2 lp_c}{dx^2}$ am linken Ende negativ, am rechten Ende positiv, es treten, also Partialdruckkurven von verschiedenem Typus zusammen auf. Dies gilt also, bei den hier angenommenen Werten von k und n, speziell auch für $l = 1$.

Unsere Resultate scheinen mir auch in dieser Hinsicht wichtig, dass sie aufs deutlichste illustrieren, wie vorsichtig man mit Annahmen über den Wert von l sein muss. Man verteidigt die Annahme $l = 1$, also $a_{12}^2 = a_1 a_2$ vielfach mit der Bemerkung, dass diese Annahme doch wenigstens angenähert richtig sein werde. Darüber lässt sich natürlich nicht streiten; die Frage ist nur, bis zu welchem Grade, und welchen Einfluss üben die Abweichungen aus? Und nun zeigt unsere Figur, wie stark der Einfluss solcher Abweichungen ist. Änderung von einem Prozent, ja von einigen Promille kann die Gestalt der Kurve völlig ändern. Es kann also nicht die Rede davon

sein, dass man allen Formen gerecht wird, wenn man nur den Fall $l = 1$ betrachtet.

Rechnungen wie die hier an einem Beispiel klargelegten, müssen nun für sehr verschiedene Kombinationen von n und k ausgeführt



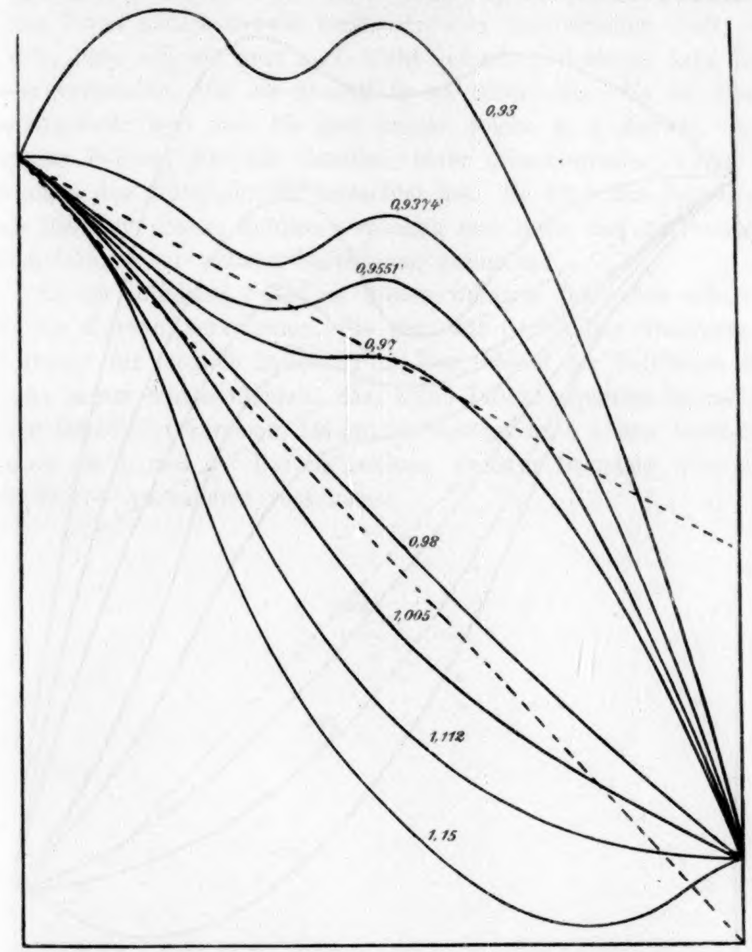
$l_7 = 0{\cdot}94 \quad l_1 = 1{\cdot}004 \quad l_6 = 1{\cdot}015 \quad l_5 = 1{\cdot}02 \quad l_2 = 1{\cdot}0234 \quad l_3 = 1{\cdot}038 \quad l_4 = 1{\cdot}076$

$b_2 = 2\,b_1 \quad a_2 = 1{\cdot}96\,a_1 \quad \frac{d^2 a}{dx^2} = 0$ für $l = 1{\cdot}06$

Fig. 7.

werden. Einige Beispiele teile ich in den folgenden Figuren mit, die nach dem obigen wohl ohne weiteres deutlich sein werden. Man sieht auch hier wieder den sehr grossen Einfluss, den geringe Änderungen von l haben. Fig. 7 zeigt weiter, dass auch für positive Werte von

$\frac{d^2a}{dx^2}$ (denn die Grenze wäre hier $l = 1{\cdot}06$) ein Minimum des Dampfdruckes auftreten kann. Freilich hat dann doch l einen Wert, der bei



$l_1 = 0{\cdot}9374$ $l_2 = 0{\cdot}9551$ $l_7 = 0{\cdot}965$ $l_6 = 0{\cdot}975$ $l_5 = 1{\cdot}005$ $l_3 = 1{\cdot}12$ $l_4 = 1{\cdot}15$

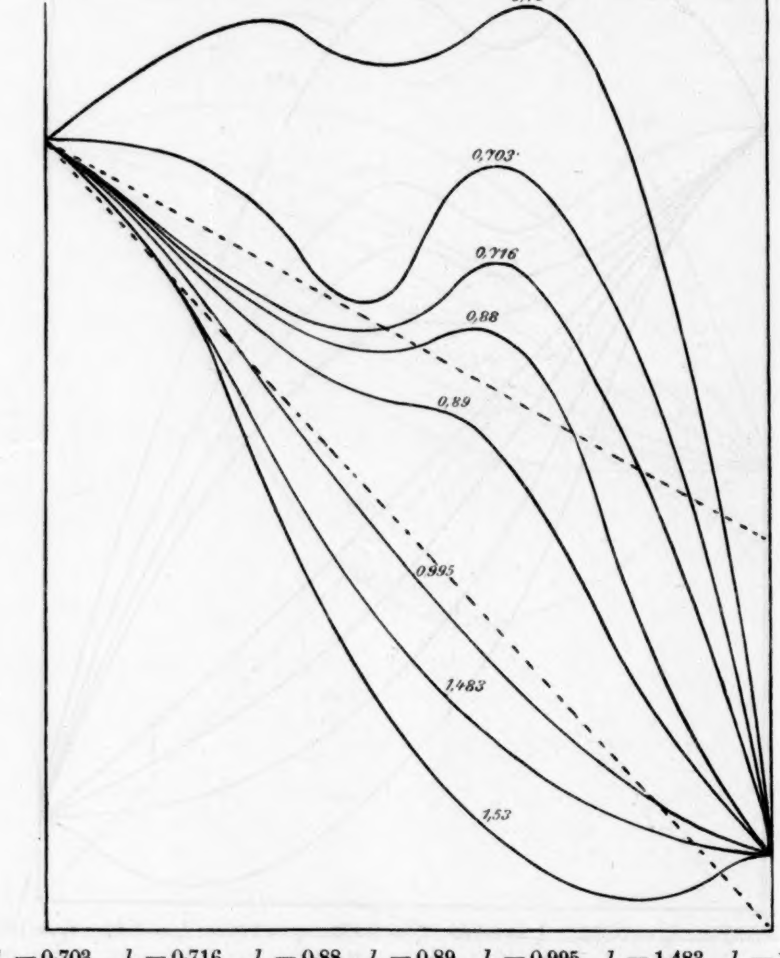
$b_2 = 2b_1$ $a_2 = 2{\cdot}25a_1$ $\frac{d^2a}{dx^2} = 0$ für $l = 1{\cdot}083$

Fig. 8.

normalen Stoffen, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, wohl kaum zu erwarten ist.

In allen Figuren kommen wieder Fälle vor, wo die Partialdruckkurven verschiedenen Typus aufweisen. Für Fig. 7 liegt dann l bei ungefähr 1·015, für Fig. 8 zwischen 0·975 und 1·005; für Fig. 9 zwischen 0·88

und 0·995. Die letztere Figur gibt uns weiter den Beweis, dass Dampfdruckkurven mit zwei Inflexionspunkten bei normalen Gemischen unter bestimmten Umständen auftreten können. Denn es ist hier $l_6 < l_7$, die



$l_1 = 0{\cdot}703 \quad l_2 = 0{\cdot}716 \quad l_6 = 0{\cdot}88 \quad l_7 = 0{\cdot}89 \quad l_5 = 0{\cdot}995 \quad l_3 = 1{\cdot}483 \quad l_4 = 1{\cdot}53$

$b_2 = 2b_1 \qquad a_2 = 4a_1 \qquad \frac{d^2a}{dx^2} = 0$ für $l = 1{\cdot}25$

Fig. 9.

Kurve wird also schon an der rechten Seite konvex nach unten, während die Entmischung noch vorhanden ist. Ist l so weit gestiegen, dass keine Entmischung mehr vorkommt in dem experimentell zugänglichen Gebiet, so wird im Grenzfalle noch eine horizontale Tangente mit In-

flexionspunkt auftreten, und bei etwas höherem Werte von l muss in der Nähe dieser Konzentration die Kurve konkav nach unten sein, während beide Enden kovex sind. Den umgekehrten Fall, eines konvexen Teiles zwischen zwei konkaven, den man erhalten wird, wenn $l_5 < l_7$, habe ich bis jetzt noch nicht gefunden, doch ist kein Grund mehr vorhanden, ihn als unmöglich zu betrachten. Es ist dies bemerkenswert, weil man bis jetzt immer solche p, x-Kurven als ein sicheres Zeichen für das Bestehen einer dissoziierenden Verbindung zwischen den Komponenten betrachtet hat. Es folgt aus dem Obigen, dass man mit diesem Schluss vorsichtig sein muss und am besten die Schmelzkurve zur weitern Bestätigung heranzieht.

Es ist auffallend, dass in diesen wenigen Beispielen schon fast alle die Kurven vorkommen, die man auf Grund der Gleichung (10) überhaupt für möglich halten kann. Nur scheint der Fall eines Maximums immer einzuschliessen, dass keine Inflexionspunkte im realisierbaren Gebiete vorkommen, bis jetzt wenigstens ist l_1 immer beträchtlich kleiner als l_5 und l_6. Die Behandlung weiterer Beispiele wird zeigen müssen, ob Ausnahmen vorkommen.

Die Begründung des allgemeinen Phasentheorems für die Adsorptionssysteme.

Von

P. Pawlow.

(Eingegangen am 22. 10. 10.)

In der Abhandlung: „Die allgemeine Phasenregel und deren Anwendung auf Systeme der Kapillarchemie“ [1]), habe ich die Beweisführung des allgemeinen Phasentheorems gegeben, spezialisiert für ein System, dessen Phasen der Adsorptionsfähigkeit bar sind.

In vorliegendem Aufsatze wird auch für Systeme, deren Phasen an den Unstetigkeitsflächen adsorbierte Stoffe enthalten, das Theorem ausgeführt.

In diesem Falle wird das Potential der Phase a, ebenso wie in dem früher untersuchten Falle, durch die Summe von zwei Gliedern $\Phi_a + k_a s_a$ ausgdrückt, wobei k_a, nach Gibbs, die Funktion der Oberflächenspannung und der Oberflächendichten der Massen ist[2]), und zwar:

$$k_a = \gamma_a + \mu_{1a} \Gamma_{1a} + \mu_{2a} \Gamma_{2a} + \mu_{3a} \Gamma_{3a} + \cdots$$

In dieser Formel ist γ_a die Oberflächenspannung; $\Gamma_{1a}, \Gamma_{2a}, \Gamma_{3a} \cdots$ sind die Oberflächendichten der Massen[3]); $\mu_{1a}, \mu_{2a}, \mu_{3a} \ldots$ sind die Potentiale der Oberflächenmassen.

Für das Potential des ganzen Systems, das x Unstetigkeitsflächen hat, haben wir den Ausdruck[4]):

$$\begin{aligned}
\Phi = {} & m_{1a} F_{1a} + m_{2a} F_{2a} + \cdots\cdots + m_{na} F_{na} + \\
& m_{1b} F_{1b} + m_{2b} F_{2b} + \cdots\cdots + m_{nb} F_{nb} + \\
& \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& m_{1r} F_{1r} + m_{2r} F_{2r} + \cdots\cdots + m_{nr} F_{nr} + \\
& \Gamma_{1a} s_a \mu_{1a} + \Gamma_{2a} s_a \mu_{2a} + \cdots\cdots + \Gamma_{na} s_a \mu_{na} + \\
& \Gamma_{1b} s_b \mu_{1b} + \Gamma_{2b} s_b \mu_{2b} + \cdots\cdots + \Gamma_{nb} s_b \mu_{nb} + \\
& \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& \Gamma_{1x} s_x \mu_{1x} + \Gamma_{2x} s_x \mu_{2x} + \cdots\cdots + \Gamma_{nx} s_x \mu_{nx} + \\
& \gamma_a s_a + \gamma_b s_b + \cdots\cdots + \gamma_x s_x .
\end{aligned}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 48 (1910).

[2]) Thermodynamische Studien, S. 271.

[3]) Die Oberflächendichte der Masse ist der ganzen Oberflächenmasse M_{1a}, dividiert auf die Oberflächengrösse s_a, gleich, d. h. $\Gamma_{1a} = \frac{M_{1a}}{s_a}$; folglich ist $M_{1a} = \Gamma_{1a} s_a$.

[4]) Alle Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie in der zitierten Abhandlung.

Entsprechend der Definition der spezifischen Oberfläche haben wir:

$$\sigma_a = \frac{s_a}{m_{1a} + m_{2a} + \cdots m_{na}}.$$

Infolgedessen ist:

$$\gamma_a s_a = m_{1a}\sigma_a\gamma_a + m_{2a}\sigma_a\gamma_a + \cdots\cdot m_{na}\sigma_a\gamma_a.$$

Analoge Ausdrücke sind auch für $\gamma_b s_b \ldots\ldots \gamma_x s_x$.

Indem wir diese Bedeutungen von $\gamma_a s_a, \gamma_b s_b \ldots \gamma_x s_x$ in den Ausdruck des Potentials einführen, erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\Phi = {} & m_{1a}(F_{1a} + \sigma_a\gamma_a) + m_{2a}(F_{2a} + \sigma_a\gamma_a) + \cdots\cdot m_{na}(F_{na} + \sigma_a\gamma_a) + \\
& m_{1b}(F_{1b} + \sigma_b\gamma_b) + m_{2b}(F_{2b} + \sigma_b\gamma_b) + \cdots\cdot m_{nb}(F_{nb} + \sigma_b\gamma_b) + \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& m_{1r}F_{1r} + m_{2r}F_{2r} + \cdots\cdot m_{nr}F_{nr} + \\
& \Gamma_{1a}s_a\mu_{1a} + \Gamma_{2a}s_a\mu_{2a} + \cdots\cdot \Gamma_{na}s_a\mu_{na} + \\
& \Gamma_{1b}s_b\mu_{1b} + \Gamma_{2b}s_b\mu_{2b} + \cdots\cdot \Gamma_{nb}s_b\mu_{nb} + \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& \Gamma_{1x}s_x\mu_{1x} + \Gamma_{2x}s_x\mu_{2x} + \cdots\cdot \Gamma_{nx}s_x\mu_{nx}.
\end{aligned}$$

Da die Gesamtmasse des Stoffes 1 und die Massen der Stoffe 2, $3 \ldots n$ bei allen Verwandlungen des Systems konstant bleiben, so sind:

$$\begin{aligned}
& m_{1a} + m_{1b} + \cdots\cdot m_{1r} + \Gamma_{1a}s_a + \Gamma_{1b}s_b + \cdots\cdot \Gamma_{1x}s_x = \text{konst.} = m_1 \\
& m_{2a} + m_{2b} + \cdots\cdot m_{2r} + \Gamma_{2a}s_a + \Gamma_{2b}s_b + \cdots\cdot \Gamma_{2x}s_x = \text{konst.} = m_2 \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& m_{na} + m_{nb} + \cdots\cdot m_{nr} + \Gamma_{na}s_a + \Gamma_{nb}s_b + \cdots\cdot \Gamma_{nx}s_x = \text{konst.} = m_n.
\end{aligned}$$

Folglich:

$$\begin{aligned}
& dm_{1a} + dm_{1b} + \cdots\cdot dm_{1r} + d(\Gamma_{1a}s_a) + d(\Gamma_{1b}s_b) + \cdots\cdot d(\Gamma_{1x}s_x) = 0 \\
& dm_{2a} + dm_{2b} + \cdots\cdot dm_{2r} + d(\Gamma_{2a}s_a) + d(\Gamma_{2b}s_b) + \cdots\cdot d(\Gamma_{2x}s_x) = 0 \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& dm_{na} + dm_{nb} + \cdots\cdot dm_{nr} + d(\Gamma_{na}s_a) + d(\Gamma_{nb}s_b) + \cdots\cdot d(\Gamma_{nx}s_x) = 0.
\end{aligned}$$

Indem wir dieses in Betracht ziehen, erhalten wir als Gleichgewichtsbedingungen des Adsorptionssystems ein System von Gleichungen:

$$\begin{aligned}
& F_{1a} + \sigma_a\gamma_a = F_{1b} + \sigma_b\gamma_b = \cdots\cdot F_{1r} = \mu_{1a} = \mu_{1b} = \cdots\cdot \mu_{1x} \\
& F_{2a} + \sigma_a\gamma_a = F_{2b} + \sigma_b\gamma_b = \cdots\cdot F_{2r} = \mu_{2a} = \mu_{2b} = \cdots\cdot \mu_{2x} \\
& \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
& F_{na} + \sigma_a\gamma_a = F_{nb} + \sigma_b\gamma_b = \cdots\cdot F_{nr} = \mu_{na} = \mu_{nb} = \cdots\cdot \mu_{nx}.
\end{aligned}$$

Insgesamt sind es, wie ersichtlich, $n(r + x - 1)$ Gleichungen.

Die veränderlichen Grössen eines Adsorptionssystems sind: die Temperatur, der Druck, die Konzentration der Komponenten der Phasen, die Oberflächendichten der Massen, die Grösse der spezifischen Phasenoberfläche und die Grösse der Oberflächenspannung der Phasen.

Ganzes System hat folgende Veränderliche:

die Phase a: $T, p, m_{1a}, m_{2a} \ldots\ldots m_{na}$,

die Phase b: $T, p, m_{1b}, m_{2b} \ldots\ldots m_{nb}$,

. . . .

die Phase r: $T, p, m_{1r}, m_{2r} \ldots\ldots m_{nr}$;

die Unstetigkeitsfläche a:

$$T, p, \Gamma_{1a}, \Gamma_{2a} \ldots\ldots \Gamma_{na}, \sigma_a, \gamma_a,$$

die Unstetigkeitsfläche b:

$$T, p, \Gamma_{1b}, \Gamma_{2b} \ldots\ldots \Gamma_{nb}, \sigma_b, \gamma_b,$$

. . . .

die Unstetigkeitsfläche x:

$$T, p, \Gamma_{1x}, \Gamma_{2x} \ldots\ldots \Gamma_{nx}, \sigma_x, \gamma_x.$$

Bei n Phasen geben jede Phase und jede Unstetigkeitsfläche $n-1$ innere Veränderliche, welche die Zusammensetzung der Phasen und Oberflächen charakterisieren; das sind die Verhältnisse der Massen $\frac{m_1}{m_n}, \frac{m_2}{m_n} \ldots\ldots \frac{m_{n-1}}{m_n}$ und $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_n}, \frac{\Gamma_2}{\Gamma_n} \ldots\ldots \frac{\Gamma_{n-1}}{\Gamma_n}$.

Im ganzen hat das System folglich $2+(n-1)r+(n-1)x+2x$ innere Veränderliche. $2+(n-1)r+(n-1)x+2x$ innere Veränderliche werden also durch $n(r+x-1)$ Gleichungen verbunden.

Deswegen haben wir für den Freiheitsgrad F des Systems den Ausdruck:

$$F=[2+(n-1)r+(n-1)x+2x]-n(r+x-1)=2+n+x-r.$$

Folglich wird die Phasenregel für ein Adsorptionssystem durch eben solch eine Formel wie diejenige für ein nicht adsorbierendes System ausgedrückt.

Aus obigem ist zu ersehen, dass die kondensierten dispersen Systeme, die adsorbierungsfähig sind, sechs Arten von Veränderlichen haben; die kolloiden Adsorptionssysteme werden mittels sieben Arten von Veränderlichen charakterisiert.

Odessa.

Über einige abnorme Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d(\gamma V^{2/3})}{dt}$ von organischen Stoffen.

Von

P. Walden.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 10.)

Das Associationsvermögen der Molekeln homogener Flüssigkeiten kann mit einer grössern Schar von physikalischen Eigenschaften in Wechselbeziehung gebracht werden[1]). Die Ermittlung des Associationsgrades hat daher gegenwärtig ein erhöhtes Interesse gewonnen. Unter den Methoden zur experimentellen Auswertung des Associationsgrades nimmt bekanntlich die von Eötvös vorgeschlagene, von Ramsay und Shields erweiterte und durchgearbeitete Methode des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie eine bevorzugte Stellung ein. Eine Reihe wertvoller Experimentaluntersuchungen (z. B. von Dutoit und Friderich, insbesondere von Ph. A. Guye und seinen Schülern) hat unsere Kenntnisse über das Verhalten dieser Temperaturkoeffizienten $\frac{d(\gamma . V^{2/3})}{dt} = K$ bei den verschiedenen Körperklassen wesentlich erweitert. Nach Ramsay-Shields haben alle normalen (monomolekularen) Flüssigkeiten den Temperaturkoeffizienten $K = 2{\cdot}121$. Wird $K < 2{\cdot}121$, so ist in Wirklichkeit das Molekulargewicht M, bzw. das Molekularvolumen $V = \frac{M}{d}$ grösser als angenommen worden, d. h. der Körper bildet associierte Molekeln, und der Associationsgrad x ist nach Ramsay-Shields $x = \sqrt{\left(\frac{2{\cdot}121}{K}\right)^3}$. Dann muss für den umgekehrten Fall, wo $K > 2{\cdot}121$, geschlossen werden, dass solche Flüssigkeiten dissociierte Molekeln bilden. Für normale Flüssigkeiten, welche

[1]) Vgl. z. B. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129, 257 (1909); **66**, 385 (1909); J. Traube, ebenda **68**, 289 (1909).

die Meistzahl bilden, ist also $x = 1$; für die Klasse der associierten Medien (z. B. Wasser, Alkohole, Säuren) wird $x > 1$; falls eine Dissociation stattfindet, sollte $x < 1$ werden.

Wiederholt ist nun experimentell konstatiert worden, dass tatsächlich $K > 2{\cdot}121$ sein kann. Ich setze einige Beispiele hierher[1]):

K		K	
$K = 2{\cdot}43$	Chinolin (*Ramsay-Shields*)	$K = 2{\cdot}91$	Nitromethan (*Carrara-Ferrari*)
2·44	„ (*Bolle-Guye*)	3·02	Oktylalkohol „ „
2·49	Dibenzyl (*Dutoit-Friderich*)	2·92	Benzoylmilchsaures Äthyl (*Homfray-Guye*)
2·63	Benzophenon „ „		
2·88	Caprylalkohol (*Carrara-Ferrari*)	3·33	Amylstearat „ „
		3·40	Valerylmalat „ „
2·94	Thiophen „ „	3·68	Pelargonylmalat „ „

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, handelt es sich um Abweichungen, die oft enorme Werte annehmen, indem K statt 2·121 auf $K = 3{\cdot}68$ ansteigen kann. Anderseits muss betont werden, dass hier Stoffe vorliegen, welche nicht durchweg zur Dissociation neigen: viele von ihnen können unzersetzt an der Luft destilliert werden, die andern lassen sich wieder im luftverdünnten Raume bei höhern Temperaturen ohne Zersetzung destillieren. So würde auf Grund der K-Werte Pelargonyläpfelsäureäthylester ($K = 3{\cdot}68$) eine ganz bedeutende Dissociation schon bei Zimmertemperatur ($t = 12$ bis 54^0) aufweisen, indem $x = 0{\cdot}44$ ist; so würde das stabile Thiophen bereits weitgehend zerfallen sein, da (bei $K = 2{\cdot}94$) der Associationsgrad $x = 0{\cdot}612$ beträgt. Nicht minder unverständlich erscheint es, dass — falls wir einen solchen Zerfall schon bei Zimmertemperatur zugeben — mit steigender Temperatur die K-Werte abnehmen, also die Dissociation sich verringert.

Bei der Bedeutung, welche wir den Temperaturkoeffizienten K zwecks Ermittlung der molekularen Komplexität der Flüssigkeiten entgegenbringen, entsteht nun die Frage: dürfen, bzw. müssen wir im vorliegenden Falle ($K > 2{\cdot}121$) tatsächlich einen solchen, oft weitgehenden Zerfall der Molekeln annehmen, oder aber kommt dem Temperaturkoeffizienten K überhaupt die Bedeutung einer Konstante zu? Schon früher hatte ich[2]) die Ansicht geäussert, dass jene „Konstante" nur in beschränkter Weise gilt, indem sie im allgemeinen um so grösser wird, je höher der Siedepunkt[3]), also je komplizierter die Zusammensetzung

[1]) Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 474 (1893); Dutoit und Friderich, Arch. Sc. Phys., Genève **9**, 21 (1900); Guye und Homfray, Journ. Chim. Phys. **1**, 529 (1904); Guye und Bolle, ebenda **3**, 40 (1905); Carrara und Ferrari, Gazz. chim. **36** I, 424 (1906).

[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 188, 212 (1909).

[3]) Vgl. dazu Ramsay und Rose-Innes, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**,

der Flüssigkeit ist. Sehen wir uns z. B. nur die von Dutoit-Friderich, bzw. Guye untersuchten Objekte näher an, so erkennen wir, dass es vornehmlich Stoffe mit hohem Molekulargewicht, mit mehrern Ringen oder mit langgestreckten Seitenketten sind (z. B. Chinolin, Dibenzyl, Benzophenon, bzw. Stearinsäure-, Valeriansäure-, Pelargonsäurederivate), welche die hohen K-Werte liefern; namentlich bringt die Einführung kohlenstoffreicher, ringförmiger (Benzoyl) oder langgestreckter Säureradikale (z. B. Stearinsäurerest) eine auffallende Steigerung der Konstante K hervor. Hiernach erscheint der Temperaturkoeffizient K zugleich als eine Funktion der Siedetemperatur, bzw. der molekularen Konstitution.

Wenn diese Vorstellungen berechtigt sind, so liess sich folgern, dass organische Stoffe, welche z. B. mehrere solcher die Konstante K steigernden Radikale enthalten, noch grössere Abweichungen des K-Wertes ergeben werden. Wenn beispielshalber Amylstearat den Temperaturkoeffizienten $K = 3{\cdot}34$ besitzt, dann sollte eine Anhäufung des Stearinsäurerestes, z. B. im Tristearin $(C_{17}H_{35}CO)_3 . C_3H_5O_3$, eine weitere erhebliche Steigerung von K bewirken. Infolgedessen wurde als geeignetes Versuchsobjekt Tristearin und Tripalmitin gewählt.

Die andere Annahme, dass im Falle $K > 2{\cdot}121$ ein Zerfall der Molekeln in der flüssigen Phase Platz gegriffen hat, ist a priori nicht von der Hand zu weisen. Insbesondere haben Ph. A. Guye und Homfray (loc. cit.) dieselbe zu stützen gesucht, indem sie einesteils nach der Methode von Longinescu[1]) die approximative Molekulargrösse jener Stoffe berechneten, andernteils durch kryoskopische Messungen in Benzol die Molekulargewichte kontrollierten: nach beiden Methoden ergab sich im Einklang mit den hohen K-Werten eine partielle Dissociation der betreffenden Ester im flüssigen Zustande.

In den von mir gewählten Beispielen ergaben sich für die Tem-

144 (1894); Guye und Baud, Arch. d. Sc. Phys., Genève, t. XI, 539 (1901); van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 734 (1894).

[1]) Nach Longinescu [Journ. Chim. Phys. **1**, 289, 296, 391 (1903); **6**, 552 (1908)] sind z. B. Trichloressigsäureamylester und Stearinsäureamylester weitgehend zerfallen; es enthält der erste Ester nur $n = 15{\cdot}6$ Atome (anstatt theoretisch $n' = 23$), der zweite hat $n = 47{\cdot}0$ anstatt $n' = 70$, — beide sind daher nahezu gleich dissociiert $\left(\frac{n}{n'} = 0{\cdot}66 - 0{\cdot}67\right)$. Verglichen mit der Oberflächenspannungsmethode, gibt jedoch das Verfahren von Longinescu nur qualitativ dieselben Resultate. So fanden Guye und Homfray für den Trichloressigsäureamylester $K = 2{\cdot}39 - 2{\cdot}46$, also $x = 0{\cdot}82$, dagegen für den Stearinsäureamylester $K = 3{\cdot}33$, also den Associationsgrad $x = 0{\cdot}51$.

peraturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie ganz abnorm hohe Werte, und zwar:

für Tristearin $K = 6{\cdot}21$ im Max. (bei $t = 58$—69°), und
„ Tripalmitin $K = 5{\cdot}57$ „ „ (bei $t = 77$—88°).

Demnach würde das Tristearin den Associationsfaktor $x = 0{\cdot}200$, das Tripalmitin $x = 0{\cdot}235$ aufweisen; beide Körper wären also bei relativ niedrigen Temperaturen schon hochgradig zerfallen. Wenn nun dieser weitgehende Zerfall im flüssigen Zustande existiert, so sollte erwartet werden, dass dieselben Stoffe, bei nahezu denselben Temperaturen, auch im gelösten Zustande einer sehr erheblichen Dissociation sich unterwerfen würden. Falls wir also, etwa nach der Siedemethode, bei 60—70° die Molekulargrösse dieser Stoffe in Lösung bestimmen sollten, so müssten wir Zahlen erhalten, die weit unterhalb der theoretischen Molekulargewichte liegen.

Zur Prüfung dieser Folgerung wurden daher ebullioskopische Molekulargewichtsmessungen angestellt; als Solvenzien dienten: Aceton (Siedepunkt 56°) und Chloroform (Siedepunkt 61°). Das erste Medium gehört zu den stark dissociierenden Solvenzien, da seine Dielektrizitätskonstante D.-K. = 20·7 (Drude) beträgt; das zweite Solvens (Chloroform) weist dagegen eine geringe Dielektrizitätskonstante D.-K. = 5·2 (Turner) auf.

Der experimentelle Teil betraf: 1. die Reindarstellung der Versuchsobjekte, 2. die Bestimmung der Dichte d bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe von Pyknometerfläschchen, 3. die Ermittlung der innern Reibung η, wozu der bekannte Apparat Ostwalds diente, 4. Molekulargewichtsbestimmungen M nach der ebullioskopischen Methode Beckmanns, 5. die Bestimmung der spezifischen Kohäsion a^2, bzw. der Oberflächenspannung γ. Wenn r den Radius der Kapillare und h die Steighöhe bedeutet, dann ist:

$$a^2 = h.r, \text{ bzw. } \gamma = \tfrac{1}{2}.g.h.r.d = \frac{9{\cdot}81.a^2.d}{2}.$$

Ausgehend vom theoretischen Molekulargewicht M und der Dichte d bei der Temperatur t, haben wir dann das Molekularvolumen $V = \frac{M}{d}$, und hieraus die molekulare Oberflächenenergie $E_0 = \gamma . V^{2/3}$. Der Temperaturkoeffizient K derselben für das Temperaturintervall $t_1 - t$ ist dann:

$$K = \frac{\gamma . V^{2/3} - \gamma_1 . V_1^{2/3}}{t_1 - t} = \frac{\Delta E_0}{\Delta t}.$$

Der Associationsgrad x beträgt nunmehr:

$$x = \sqrt{\left(\frac{2{\cdot}121}{K}\right)^3}.$$

Aus diesem Associationsgrade x resultiert dann weiter die Molekulargrösse des Stoffes bei der Versuchstemperatur, indem x mit dem theoretischen Molekulargewicht M multipliziert wird: $M_x = x \cdot M$.

Die Messung der Oberflächenspannung geschah nach der Steighöhenmethode, wobei ein U-Glasapparat verwandt wurde; der eine vertikale Schenkel des letztern war von der Kapillare gebildet, während der andere unten eine sehr erhebliche zylindrische Erweiterung zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit enthielt. Beide Schenkel waren vor Eindringen der Luftfeuchtigkeit durch Vorschalten von kleinen, mit $CaCl_2$, bzw. P_2O_5 gefüllten Röhrchen geschützt. Diese Versuchsanordnung gestattet die Messung der Spannung an der Grenzschicht Flüssigkeit → Luft, während Ramsay und Shields[1]) die Grenzschicht Flüssigkeit—Dampf untersuchten, also bei Ausschluss von Luft arbeiteten. Jedoch haben noch unlängst Renard und Ph. A. Guye[2]) durch eine vergleichende Untersuchung nachgewiesen, dass für luftbeständige Stoffe und bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes beide Methoden — sowohl im luftleeren Raume, als auch bei Berührung der Luft — praktisch identische Werte für die molekulare Oberflächenenergie ergeben.

Die von uns untersuchten Stoffe zeichnen sich sämtlich durch hohe Siedetemperaturen aus; für die Messung der Oberflächenspannung dienten jedoch Temperaturen, die meist erheblich unterhalb der letztern lagen. Übereinstimmende Resultate wurden erzielt, wenn vor jeder einzelnen Messung der Steighöhen für eine „Erneuerung der Kapillaroberfläche" Sorge getragen wurde, indem durch Ansaugen eine frische Benetzung hergestellt wurde.

Die Bedeutung der nachfolgenden Abkürzungen ist ohne weiteres verständlich. Die spezifische Kohäsion ist in üblicher Weise als $a^2 mm^2$ ausgedrückt; die Oberflächenspannung $\gamma = {}^1/_2\, g \cdot h \cdot r\,(dfl. - dg)$ ist in $\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$ wiedergegeben, — da die Versuchsobjekte genügend unterhalb der Siedetemperatur untersucht wurden, so konnte die Dichte des Dampfes dg gegenüber der Dichte der Flüssigkeit dfl vernachlässigt werden. $E_0 = \gamma \cdot V^{2/3}$ bedeutet die molekulare Oberflächenenergie in Ergs, wenn $V = \frac{M}{d}$ das Molekularvolumen ist. Die Steighöhe $h_{korr.}$ ist in cm angegeben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).
[2]) Journ. Chim. Phys. **5**, 83 (1907).

Tristearin: $C_3H_5(O.C_{17}H_{35}CO)_3$.

Mol.-Gew. = 890·9.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde zuerst aus heissem Benzol fraktioniert kristallisiert: die Mittelfraktion in Benzol klar gelöst, durch Ligroin gefällt und wiederum aus Benzol kristallisiert. Schmelzpunkt = 71·2° (unkorr.).

Dichte $d_{t/4\,vak.}$:

t		$d_{t/4\,vak.}$	
70°		0·8689.	
80°	(interpol.	0·8624)	0·8621 (Schley, Rec. Trav. 18, 199).
90°		0·8559.	
113·2°		0·8418.	

Innere Reibung (vgl. Tripalmitin):

$$\eta = \eta_w \frac{d.t}{d_w.t_w}.$$

t

70° $\quad \eta_t = \frac{0·00406.0·8689.2423}{0·97781.50·2} = 0·1741.$

90° $\quad \eta_t = \frac{0·003155.0·8559.1454}{0·96534.43·0} = 0·0946.$

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = \frac{0·1741 - 0·0946}{20} = 0·0040.$$

Spezifische Kohäsion, bzw. Oberflächenspannung des Tristearins.

r = 0·01930 cm.

t^0	$h_{korr.}^{cm}$	a^2	d	$\gamma \frac{dyn}{cm}$	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K$
57·7	3·472	6·7010	(0·8772)	(28·851)	(2915·0)	
						(6·21)
68·8	3·3995	6·5611	0·8697	28·005	2846·10	
						5·86
80·6	3·327	6·4211	0·8620	27·167	2777·05	
						5·90
91·8	3·257	6·2861	0·8547	26·370	2711·0	
						5·49
105·5	3·177	6·1317	0·8464	25·473	2635·8	
						5·35
121·6	3·087	5·9580	0·8369	24·474	2549·6	
134·7	3·017	5·8229				

Der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K$ erlangt hier Werte, die aussergewöhnlich gross sind, d. h. die höchsten bisher beobachteten K-Werte darstellen. Berechnen wir aus ihnen den Associationsgrad x, so resultieren folgende Zahlen:

t	K	x	$x.M = M/l$
57·7—68·8	6·21	0·203	178
68·8—80·6	5·86	0·218	194
80·6—91·8	5·90	0·216	192
91·8—105·5	5·49	0·240	214

Wir haben also mit Associationsgraden $x = 0{\cdot}200 - 0{\cdot}214$ zu tun; der Zerfall der Molekeln wäre hiernach ein ausserordentlich weitgehender. Nehmen wir das normale Molekulargewicht $M = 890{\cdot}9$ des Tristearins und ermitteln nun unter Zugrundelegung der x-Werte die im flüssigen Zustande zwischen $t = 57{\cdot}7 - 105{\cdot}5^0$ resultierenden Molekulargrössen $M_{fl} = x \,.\, 890{\cdot}9$, so gelangen wir zu den Zahlen der letzten Vertikalreihe, wobei $M_{fl} = 178 - 214$ ist.

Wollte man vom chemischen Standpunkte aus eine Deutung dieser niedrigen Molekulargewichte unternehmen, so müsste man einen totalen Zerfall des Tristearins voraussetzen: statt einer Molekel desselben müssten wir eine Dissociation etwa in fünf neue Molekeln annehmen. Ziehen wir aber in Betracht, dass dieser totale Zerfall bereits bei Temperaturen zwischen 60 bis 70° eintreten soll, so werden wir die Unwahrscheinlichkeit desselben zugeben, um so mehr, wenn wir die Tendenz der K-Werte zur Abnahme beachten — mit steigender Temperatur tritt ein deutliches Kleinerwerden der Temperaturkoeffizienten auf. Ein derartiger Zerfall erscheint uns vollends unmöglich, wenn wir bedenken, dass chemisch keine sichtbare Veränderung dieses beim Schmelzen gänzlich zerfallen sein sollenden Produktes wahrnehmbar ist: durch eine fraktionierte Krystallisation desselben sollten wir alsdann die einzelnen Bestandteile trennen, statt des ursprünglichen Tristearins sollten wir Körper isolieren können, welche etwa krystallographisch, dem Schmelzpunkte, der Löslichkeit und Zusammensetzung nach ganz anders geartet sein müssten. Solches ist aber bisher von keiner Seite beobachtet worden.

Wenn ein Zerfall so leicht eintreten würde, dann müssen wir erwarten, dass auch die nach der Siedemethode in Medien, welche um 60 bis 70° kochen, ermittelten Molekulargewichte, sei es diese totale Dissociation des Tristearins, sei es einen starken Zerfall überhaupt, anzeigen. Zu diesem Zwecke haben wir sowohl in Aceton, als auch in Chloroform die Molekulargrösse gemessen.

Ebullioskopisch ermittelte Molekulargewichte des Tristearins:

a) in Aceton, $K = 17{\cdot}2$ [nach Jones][1])
(schwer löslich).

g Solvens	g Substanz	g Subtanz auf 100 g Solvens	beob. Siedeerhöhung	M gef.
20·89	0·5050	2·42	0·051°	815
20·89	1·0122	4·84	0·098	850
20·89	1·4605	6·99	0·130	925

[1]) Vgl. Ostwald-Luthers Hand- und Hilfsbuch. 3. Aufl. S. 287 (1910); Landolt-Börnsteins Tabellen. 3. Aufl. S. 505 (1905).

b) in **Chloroform**, Siedekonst. = 36·0 (Ostwald-Luthers Hand- u. Hilfsbuch).

g Solvens	g Substanz	g Substanz auf 100 g Solvens	beob. Siedeerhöhung	*M* gef.
35·8	1·2277	3·43	0·139°	887
35·8	1·5273	4·26	0·174	882
35·8	1·9209	5·36	0·219	879
35·8	2·0440	5·71	0·235	873

Auf Grund dieser ebullioskopisch ermittelten Molekulargewichte müssen wir einen Zerfall des Tristearins in Lösungen von der Hand weisen.

Um vergleichsweise das Verhalten anderer hochmolekularen Stoffe in Aceton heranzuziehen, wurden gleichzeitig noch die beiden nachstehenden Verbindungen ebullioskopisch gemessen.

Ricinolsäureisobutylester[1]) $C_{17}H_{32}(OH).COOC_4H_9$. $M = 354$.

Frisch destilliert, Siedepunkt 262° bei 9 mm.

Aceton:	20·94	1·0348	4·94	0·244°	348
	20·94	1·5814	7·68	0·366	355
	20·94	2·0856	9·96	0·480	357
	20·94	2·6266	12·54	0·596	362

Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$. $M = 346$.

Frisch destilliert, Siedepunkt 115° bei 12 mm.

Aceton:	18·31	1·5569	8·50	0·415°	352
	18·31	2·2061	12·05	0·591	351
	18·31	2·7510	15·02	0·736	351
	18·31	3·1706	17·31	0·853	349

Die Molekulargewichte entsprechen in beiden Fällen den theoretischen, nach der einfachen Molekulargrösse berechneten Werten. —

Wir hatten oben die Ansicht ausgesprochen, dass die Einführung z. B. langgestreckter Kohlenstoffketten den Temperaturkoeffizienten $d\left(\frac{\gamma . V^{2/3}}{dt}\right)$ erheblich steigert, über den Normalwert 2·121 hinaus bewegt. Zur Prüfung dieser Vermutung bot nun der erwähnte Ricinolsäureester ein geeignetes Objekt dar.

Ricinolsäureisobutylester. $M = 354$.

Dichtebestimmungen:

t	$d_{t/4\,\mathrm{vat}}$
25°	0·9017
50	0·8839
75	0·8657

[1]) Vgl. auch P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 785 (1903).

Oberflächenspannung γ und spezifische Kohäsion a^2.

$r = 0.01930$ cm.

t	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\Delta \frac{E_0}{\Delta t} = K$
23°	3·547	6·846	0·9019	30·30	1625·5	
						3·237
55·5	3·345	6·455	0·8799	27·89	1520·3	
						3·301
85·3	3·155	6·088	0·8581	25·64	1421·9	

Tatsächlich besitzt dieser Ester einen auffallend hohen Temperaturkoeffizienten. Nehmen wir denselben als $K = 3{\cdot}3$ an, dann ergibt sich für den Ricinolsäureisobutylester eine weitgehende Dissociation, indem $x = \sqrt{\left(\frac{2{\cdot}121}{3{\cdot}3}\right)^3} = 0{\cdot}515$. Das Molekulargewicht dieses Körpers in flüssiger Phase bei Zimmertemperatur wäre alsdann

$$M_{fl.} = M.x = 354 . 0{\cdot}515 = \mathbf{182}.$$

Dem widerspricht nun strikt der Befund in der Acetonlösung. Wäre der freie Ester nämlich schon bei Zimmertemperatur so weitgehend zerfallen, wie die Werte für K und x es erscheinen lassen, dann müsste erwartet werden, dass in dem so erheblich dissociierenden Solvens Aceton dieser Zerfall noch weiter fortschreitet oder zum mindesten im selben Grade besteht: anstatt dessen ergaben die ebullioskopischen Messungen in Aceton das normale Molekulargewicht, also undissociierte Molekeln mit $M_{fl.} = \mathbf{348 - 362}$.

Die Methode des Temperaturkoeffizienten K führt demnach zu Widersprüchen; da die osmotischen Methoden theoretisch besser begründet sind, als die Methode der molekularen Oberflächenenergie, so muss man den Ergebnissen der erstern Methoden mehr Bedeutung beimessen als den Resultaten der letztern, bzw. bei der letztgenannten Methode spielen noch ausser der Grösse der Molekeln gewisse konstitutive Faktoren (etwa abnorme Länge der Verzweigung der Ketten) mit.

Um den besondern Einfluss der Länge solcher Säureketten auf den Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie zu veranschaulichen, setze ich folgende Vergleichsobjekte hierher, wobei ich nach den Schiffschen Daten (Lieb. Ann. **223,** 75ff. (1884) für a^2 die Temperaturkoeffizienten berechnet habe.

		Siedepunkt	Mol.-Gew.	K
1. Ameisensäure-Isobutylester	$H . COOC_4H_9$	89·5°	102	2·13 (*Schiff*)
2. Essigsäure- „	$CH_3COOC_4H_9$	113	116	2·25 „
3. Buttersäure- „	$CH_3CH_2CH_2 . COOC_4H_9$	157	144	2·48 „
4. Valeriansäure „	$CH_3(CH_2)_3 . COOC_4H_9$	—	158	2·43-2·51 (*Guye-Homfray*)
5. Ricinolsäure- „	$CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_2.CH \| CH(CH_2)_7COOC_4H_9$ (double bond between the two CH)	(262° bei 9mm)	354	3·30 (*Walden*)

Es ist vielleicht von Interesse, auch den von Guye und Homfray (Journ. Chim. Phys. **1**, 519 [1904]) untersuchten Stearinsäure-Amylester hier anzuschliessen: er hat dasselbe Molekulargewicht wie der obige Ricinolsäureester und besitzt ebenfalls eine sehr lange Kohlenstoffkette:

	Siede-punkt	Mol.-Gew.	K
6. Stearinsäure-Amylester $CH_3(CH_2)_{16} \cdot COOC_5H_{11}$	—	354	3·33 (*Guye-Homfray*)

In bemerkenswerter Weise fallen für beide Ester auch die Temperaturkoeffizienten K zusammen[1]).

Es dürfte demnach keineswegs auffallend sein, wenn ein Stoff, welcher drei solcher langgestreckter Säureester enthält, einen K-Wert besitzt, welcher $> 3·3$ ist.

7. Tristearin $CH_2O.[OC.(CH_2)_{16}CH_3]$ / $CHO.[OC(CH_2)_{16}CH_3]$ / $CH_2O.[OC(CH_2)_{16}CH_3]$	—	891	6·21—5·35 (*Walden*)

Zur weitern Prüfung dieser Erwägungen diente noch das Tripalmitin.

Tripalmitin $C_3H_5(O.C_{15}H_{31}, CO)_3$. $M = 806·8$.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde aus heissem Benzol fraktioniert, kristallisiert und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Schmelzpunkt war 65·0° (unkorr.)

Dichtebestimmungen:

t	$d_{t/4}$ vak.	
70°	0·8752	
80	(interpol. 0·8666)	0·8657 (Schleij, Rec. Trav. 18, 198)
90	0·8601	
107·2	0·8488	

Innere Reibung:

$$\eta = \eta_w \frac{d.\mathrm{t}}{d_w.\mathrm{t}_w},$$

worin bedeuten:

η_w, d_w und t_w — die auf Wasser bezogenen Werte für innere Reibung, Dichte und Ausflusszeit,

η, d und t — die auf Tripalmitin sich beziehenden Werte.

[1]) Diese Übereinstimmung ist um so beachtenswerter, als die Versuchsmethoden in beiden Fällen verschieden waren; Guye und Homfray arbeiteten nach der vereinfachten Ramsay-Shieldsschen Methode, also bei Abwesenheit von Luft, während wir in Berührung mit Luft operierten.

t

70° $\qquad \eta = \dfrac{0{\cdot}00406\,.\,0{\cdot}8732\,.\,2462}{0{\cdot}97781\,.\,61{\cdot}3} = 0{\cdot}1456$

90 $\qquad \eta = \dfrac{0{\cdot}003155\,.\,0{\cdot}8601\,.\,1498{\cdot}5}{0{\cdot}96534\,.\,46{\cdot}5} = 0{\cdot}0906$

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = \frac{0{\cdot}1456 - 0{\cdot}0906}{20} = 0{\cdot}00275\,.$$

Spezifische Kohäsion a^2, bzw. Oberflächenspannung γ des Tripalmitins

$r = 0{\cdot}01930$ cm.

t^0	$h_{korr.}$	a^2	d	$\gamma \frac{dyn.}{cm}$	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K$	
55·7	3·412	6·5852	(0·8827)	(28·53₀)	(2687·2)		
						(4·92)	
65·9	3·357	6·4790	0·8759	27·854	2637·10		(5·13)
						5·29	
76·9	3·292	6·3536	0·8686	27·087	2578·86		5·43
						5·57	
87·6	3·2245	6·22345	0·8617	26·321	2519·22		5·41
						5·02	
96·7	3·172	6·1220	0·8557	25·712	2472·17		5·05
						5·00	
115·3	3·067	5·9193	0·8435	24·507	2379·34		(5·10)
						(4·96)	
125·1	3·012	5·8131	(0·8372)	(23·887)	(2330·7)		

Das Bild, welches wir am Tripalmitin beobachten, ist überaus ähnlich dem für das Tristearin konstatierten. Auch hier sind die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K$ ausserordentlich gross, indem $K > 5$ ist. Infolgedessen ergeben sich für den Associationsgrad x ungewöhnlich kleine Werte, und die mit Hilfe derselben berechneten Molekulargrössen $x\,.\,M$ des flüssigen Tripalmitins weisen auf einen gänzlichen Zerfall dieses Stoffes bei relativ niedrigen Temperaturen hin. Das normale Molekulargewicht des Tripalmitins beträgt $M = 806{\cdot}8$.

t	K	x	$x\,.\,M = x\,.\,806{\cdot}8$
55·7— 65·9	4·92	0·283	228
65·9— 76·9	5·29	0·254	205
76·9— 87·6	5·57	0·235	190
87·6— 96·7	5·02	0.275	222
96·7—115·3	5·00	0·276	223

Die Unwahrscheinlichkeit, bzw. Unmöglichkeit eines so weitgehenden Zerfalles des Tripalmitins liegt auch hier zutage. Sollte ein solcher in der flüssigen Phase vorliegen, dann durfte erwartet werden, dass ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen bei Temperaturen, die eben-

falls um 60° liegen, deutliche Hinweise auf eine erhebliche Dissociation liefern würden. Zwecks Prüfung dieser Erwartung wurde gerade das stark dissociierende Solvens Aceton gewählt.

Tripalmitin. Molekulargewicht in Acetonlösungen.

Siedekonstante des Acetons $K = 17{\cdot}2$.

Das Präparat war aus Benzol kristallisiert worden und hatte lange gestanden.

Gramm Solvens	Gramm Substanz	Auf 100 g Solv. g Subst.	Siedeerhöh.	Berechn. Molgew.
18·57	0·4258	2·29	0·052°	760
„	0·8527	4·59	0·101°	782
„	1·41919	8·03	0·168°	823
„	2·1487	11·57	0·227°	877
19·39	1·2926	6·67	0·138°	831
„	1·9623	10·12	0·203°	858
„	2·3268	12·00	0·235°	878
20·32	1·21814	6·31	0·130°	834
„	1·9286	9·49	0·185°	882
„	2·3091	11·36	0·216°	904

Aus diesen Versuchen ersehen wir, dass selbst im Aceton, d. h. in einem so erheblich dissociierenden Medium, das Tripalmitin praktisch als unzersetzte, normale Molekel ($M_{\text{theor.}} = 806{\cdot}8$) weiterexistiert, eher könnte von einer geringen Association gesprochen werden. Jedenfalls liegen keinerlei Hinweise auf einen so weitgehenden Zerfall mit dem scheinbaren Molekulargewicht $M = 200—220$, wie solches aus dem Temperaturkoeffizienten K sich ergab, vor.

Es wurden jedoch noch weitere Versuche angestellt, um diesen eventuellen weitgehenden Zerfall schon in der flüssigen Phase zu prüfen. Das Tripalmitin, welches zu den Messungen der Oberflächenspannung gedient hatte, also hierbei schon im geschmolzenen Zustande zerfallen sein sollte, wurde in ein Fläschchen gegossen, erstarren gelassen und nach einiger Zeit auf seinen Schmelzpunkt geprüft: derselbe ergab sich normal = 65·0°. Dann wurde das Präparat andauernd bis 90° erhitzt (die flüssige Substanz sollte dann zerfallen sein), schnell abgekühlt und zum Erstarren gebracht. Diese Kristallmasse wurde dann frisch zu ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform benutzt.

Tripalmitin in Chloroformlösung.

Solvens	Substanz	Subst. per 100 g Solv.	Δt	$M_{\text{gef.}}$
I. 33·21	0·8094	2·437	0·120°	731
II. 31·98	1·4097	4·408	0·212°	749
„	1·7799	5·571	0·283°	708
III. 33·80	1·1632	3·441	0·165°	751
„	1·4947	4·422	0·219°	727
„	1·9054	5·768	0·295°	704

Die gefundenen Molekulargewichte sind nicht konstant; sie zeigen einen „Gang", indem sie mit zunehmender Konzentration abnehmen. Dieses Verhalten kann molekulartheoretisch derart gedeutet werden, dass ein Teil der Molekeln des Solvens mit dem gelösten Stoff sich vereinigt, wodurch die Menge des freien Solvens verringert, Δ_t also erhöht und M verkleinert wird. Bei geringern Konzentrationen ist das gefundene Molekulargewicht M etwa gleich 750[1]), nähert sich also schon dem theoretischen Wert $M = 807$; wir können daher annehmen, dass bei weiterer Verringerung der Konzentration der letztere Wert praktisch erreicht werden wird. — Halten wir die Resultate der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung in den beiden Solvenzien Aceton und Chloroform zusammen, so werden wir zugeben, dass weder in dem einen, noch in dem andern Lösungsmittel abnorm kleine Molekulargewichte beobachtet worden sind, demnach keinerlei Anhaltspunkte vorliegen, um die aus den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie abgeleiteten Molekulargewichte $M = 200—220$, bzw. die Annahme eines weitgehenden Zerfalles des Tripalmitins in der flüssigen Phase zu stützen.

Oberflächenspannung des Tristearins und Tripalmitins in Benzollösungen.

Es erschien noch wünschenswert, nachzusehen, wie die beiden Stoffe in der Lösung sich verhalten. Unter der Voraussetzung, dass zwischen Solvens und gelöstem Stoff keine chemische Wechselwirkung stattfindet, kann für Lösungen (Gemische zweier Stoffe) die Mischungsregel Anwendung finden, d. h. das Molekulargewicht und die Dichte der Lösung lässt sich als arithmetisches Mittel der Molekulargewichte und Dichten der Komponenten unter Berücksichtigung der beiderseitigen molekularen Mengen — berechnen. Nennen wir M_x das Molekulargewicht des Gemisches (der Lösung) und m_1, bzw. m_2 das Molekulargewicht des Solvens, bzw. des gelösten Stoffes, und bezeichnen wir mit c_2 die molekulare Konzentration (das Verhältnis der Molekelanzahl) dieses gelösten Körpers, dann erhält man das Molekulargewicht der Lösung:

$$M_x = \frac{m_1 + m_2 . c_2}{1 + c_2}.$$

[1]) Als Siedekonstante des Chloroforms wurde $K = 36$ benutzt. Neuerdings ist durch Beckmann [Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 177 (1908)] u. Turner [Journ. Chem. Soc. **97**, 1192 (1910)] eine höhere Konstante, und zwar $K = 39$ vorgeschlagen worden; falls wir diesen Wert benutzen, so würde das mittlere Molargewicht von 750 auf $M = 810$ sich erhöhen, also mit dem theoretischen $M = 807$ zusammenfallen.

Benutzen wir nun dieses Molekulargewicht M_x und die Dichte der Lösung, so erhalten wir das Molekularvolumen der Lösung $V_x = \frac{M_x}{d}$. Hieraus kann dann weiter mit Hilfe von γ die molekulare Oberflächenenergie der Lösung $E_0 = \gamma \, . \, V^{2/3}$ und der Temperaturkoeffizient $K = \frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ gefunden werden. Aus der Grösse desselben kann dann rückwärts auf den Molekularzustand des gelösten Stoffes, bzw. die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse des letztern geschlossen werden.

Tatsächlich haben z. B. die Untersuchungen von Ramsay und Aston[1]), Pekàr[2]), Kremann und Ehrlich[3]) für eine ganze Reihe von Gemischen normaler (nichtassociierter) Flüssigkeiten die Zulässigkeit dieses Verfahrens gezeigt, indem der Temperaturkoeffizient K der molekularen Oberflächenenergie auch für solche Mischungen und Lösungen als nahezu konstant und gleich dem Wert $K = 2{\cdot}12$ sich ergab. Ausserdem wies noch Zemplén[4]) für wässerige Salzlösungen nach, dass dieselbe Gleichung unter Berücksichtigung des Associationsgrades x vom Wasser und des Dissociationsgrades α vom gelösten Salz ebenfalls zu einem normalen Temperaturkoeffizienten $K = 2{\cdot}09$ (im Mittel) führt.

Um zu vergleichbaren Zahlenwerten zu gelangen, haben wir zuerst an dem zu den nachfolgenden Lösungen verwandten Benzol unter den gewählten Versuchsbedingungen einige Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt.

Reines Benzol als Solvens. $C_6H_6 = 78{\cdot}1$.

Über metall. Natrium destilliert.

t	$h_{korr.}$	a^2	$d_{t/4 vak.}$	γ[5])		E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = K$
18·1°	3·392	6·55	0·8799	28·28	(28·30*)	562·5	
38·3°	3·157	6·09	0·8587	25·68	(25·76*)	519·4	2·16
41°	3·122	6·03	0·8557	25·30	(25·41*)	513·0	(2·13 Ramsay-Aston)

$r = 0{\cdot}0193$, $g = 9{\cdot}817$ (2·12 Renard-Guye)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 92 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 446 (1902).

[3]) Monatshefte f. Chemie **28**, 865 (1908).

[4]) Ann. d. Phys. [4] **20**, 783 (1906), **22**, 391 (1907).

[5]) Die mit *) bezeichneten γ-Werte entstammen den Messungen von Ramsay und Aston (Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 91 (1894)). Sie stimmen befriedigend mit unsern Werten überein, was besonders betont sei, weil Ramsay und Aston nach der Steighöhenmethode bei Ausschluss der Luft, wir aber ohne Luftausschluss arbeiteten.

Tristearin in 2·076 %-Benzollösung.

Dichte: $t = 25^{\circ}$, $d_{t/4\text{vak.}} = 0{\cdot}8734$; $t = 50^{\circ}$, $d_{t/4\text{vak.}} = 0{\cdot}8492$.

Molekularkonzentration $c = 0{\cdot}001806$. Molekulargewicht der Lösung $M_x = 79{\cdot}57$.

31·3°	3·217	6·21	0·8672	26·47	538·5	2·17
48·4°	3·022	5·83	0·8508	24·36	501·4	2·18
25·5°	3·287	6·34	0·8730	27·22	551·3	

Weitere Konzentrationen des Tristearins konnten nicht untersucht werden, da die Löslichkeit zu gering ist.

Tripalmitin, $M = 807$.

I. Lösung: 1·98 % Tripalmitin in Benzollösung.

$c = 0{\cdot}001955.$

$$M_x = \frac{78{\cdot}1 + 0{\cdot}00196 \,.\, 807}{1 + 0{\cdot}00196} = 79{\cdot}60$$

Dichte: $t = 25^{\circ}$, d = 0·8735; $t = 50^{\circ}$, $d = 0{\cdot}8476$.

Oberflächenspannung:

t	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	K
39·8°	3·132	6·04	0·8583	25·47	521·5	
32·2°	3·217	6·21	0·8665	26·41	537·3	2·16
27·4°	3·277	6·32	0·8713	27·05	548·3	

II. Lösung: 4·07 % Tripalmitin.

$c = 0{\cdot}004106.$ $M_x = 81{\cdot}08.$

Dichte:

t	d
25°	0·8745
50°	0·8483.

Oberflächenspannung:

50·25°	3·004	5·80	0·8481	24·13	504·4	
40·4°	3·117	6·02	0·8582	25·32	525·2	2·19.
36·5°	3·167	6·11	0·8625	25·85	534·5	

Hier wie oben werden die Temperaturen t in der Reihenfolge gegeben, wie sie bei den Versuchen direkt angewandt wurden: bald ab-, bald aufsteigend, um zu möglichst einwandsfreien Resultaten zu gelangen.

III. Lösung: 7·78 Gew.-% Tripalmitin in Benzollösung.

$$c = 0{\cdot}008165. \quad M_x = \frac{78{\cdot}1 + 0{\cdot}008165 . 807}{1 + 0{\cdot}008165} = 84{\cdot}0.$$

Dichte:

t	d
25°	0·8753
50	0·8494

Oberflächenspannung:

t	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	K
48·9°	3·017	5·82	0·8482	24·21	518·2	
39·3	3·127	6·04	0·8601	25·48	540·4	2·22
29·3	3·242	6·26	0·8709	26·71	561·8	

Für die Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie fanden wir:

an reinem Benzol $K = 2{\cdot}16$

Die Lösungen ergaben unter Annahme der normalen (nicht zerfallenen) Molekeln der beiden Stoffe:

Tristearin,	in 2·076%iger Lösung	$K = 2{\cdot}17$
Tripalmitin,	„ 1·98 „ „	$K = 2{\cdot}16$
„	„ 4·07 „ „	$K = 2{\cdot}19$
„	„ 7·78 „ „	$K = 2{\cdot}22$

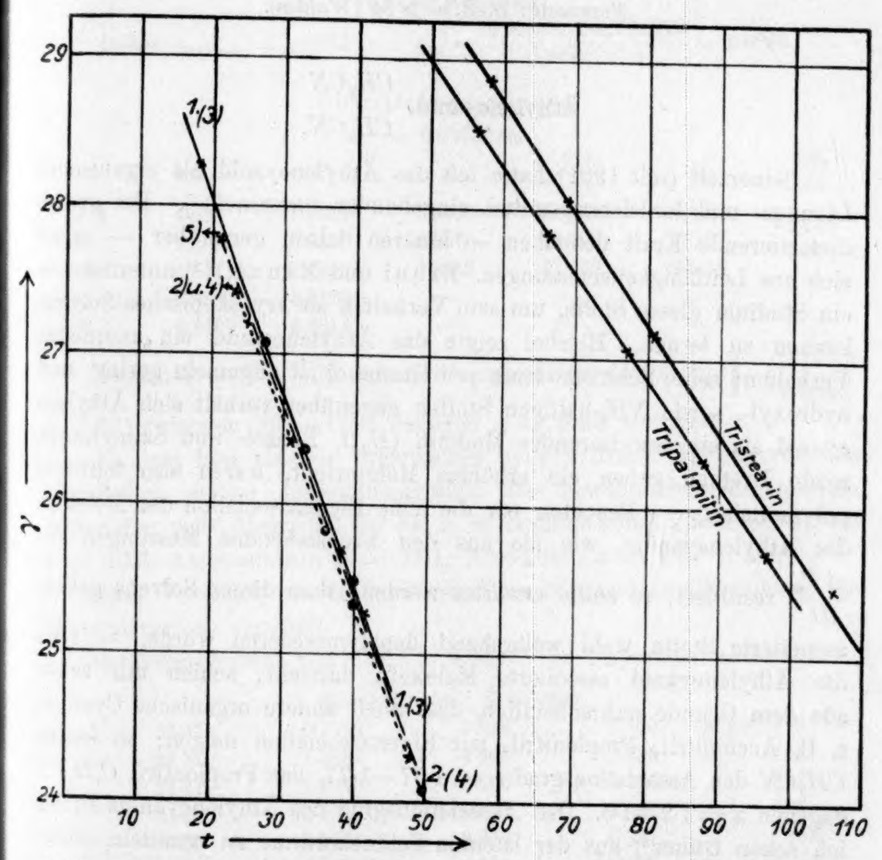
Die K-Werte des Benzols sowie der Lösungen weichen derart wenig untereinander ab, dass wir sie wohl praktisch als identisch ansehen können. Die Lösungen verhalten sich also hinsichtlich des K-wertes als normale Flüssigkeiten, d. h. als nichtassociierte und nichtdissociierte flüssige Systeme. Jedenfalls ist es nicht angängig, aus diesem Verhalten der Temperaturkoeffizienten auf eine Dissociation der hochmolekularen gelösten Stoffe (des Tristearins und Tripalimitins) zu schliessen.

Nebenbei habe ich die erhaltenen Daten für die Oberflächenspannung γ des Benzols, des Tristearins, Tripalmitins und der Benzollösungen dieser Stoffe noch graphisch aufgetragen, um nachzusehen, wie die Werte sich zueinander verhalten (vgl. Figur).

Es zeigt sich, dass die γ-Werte für die untersuchten Benzollösungen des Tristearins und Tripalmitins geringer sind als diejenigen des reinen Benzols, trotzdem Tristearin und -palmitin selbst eine grössere Oberflächenspannung besitzen als Benzol; insbesondere scheint für die Tripalmitinlösungen ein Durchgang durch ein Minimum vorzuliegen: Lösung (3), enthaltend 1·98%, fällt praktisch mit reinem Benzol (1) zusammen, Lösung (4), enthaltend 4·07%, hat die geringsten γ-Werte, dagegen steigen diese in Lösung (5) bei 7·78% wieder an. Jedoch sind die Unterschiede für alle Lösungen und reines Benzol zu gering, um weitere Betrachtungen anzuschliessen. —

Wenn wir in den bisher betrachteten Fällen zwei Stoffe kennen lernten, welche durch ungewöhnlich grosse Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie charakterisiert werden können, so sollen in den sogleich darzulegenden Beispielen Stoffe vorgeführt werden,

welche das entgegengesetzte Verhalten aufweisen, d. h. auffallend kleine Temperaturkoeffizienten besitzen. Handelte es sich im erstern Falle um Stoffe mit sehr hohem Molekulargewicht (Tristearin = 891 und Tripalmitin = 807), so entsprechen umgekehrt die geringen K-Werte zwei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht: es sind dies die beiden Körper Äthylencyanid ($M = 80$) und Formamid ($M = 45$). Die Kon-



stitution derselben ist einfach; beides sind hydroxylfreie Körper. Es soll nun gezeigt werden, dass diese einfach gebauten organischen Verbindungen nicht nur weitgehend associierte Molekeln bilden, analog den hydroxylhaltigen Körpern (Alkoholen, Säuren), sondern sogar noch erheblich mehr zur Association neigen, als die letztern. Der Associationsgrad x des Äthylencyanids und Formamids übertrifft um ein Wesentliches den Associationsgrad der für typisch gehaltenen organischen Alkohole (z. B. Methylalkohol, Äthylenglykol, teilweise auch

Glycerin): der Ameisensäurerest $HCO\rightarrow$ und die Amidogruppe $NH_2\rightarrow$ sowie das Cyanradikal $\underset{\downarrow}{CN}$ bedingen also eine hochgradige Associationsfähigkeit der Molekeln. Es sind dies zugleich zwei Stoffe, deren Dielektrizitätskonstante und dissociierende Kraft sehr gross sind, und zwar:

Äthylencyanid: D.-K. = 58—61 (bei 58—60°),

Formamid: D.-K. = > 84 (*Walden*).

Äthylencyanid, $\begin{array}{l}CH_2CN\\ \vert\\ CH_2CN.\end{array}$

Seinerzeit (seit 1901) hatte ich das Äthylencyanid als organisches Lösungs- und Ionisierungsmittel eingehender untersucht[1]). Die grosse dissociierende Kraft desselben — binären Salzen gegenüber — ergab sich aus Leitfähigkeitsmessungen. Bruni und Manuelli[2]) unternahmen ein Studium dieses Stoffs, um sein Verhalten als kryoskopisches Solvens kennen zu lernen. Hierbei zeigte das Äthylencyanid ein anormales Verhalten; seine Schmelzwärme pro Grammol ist ungemein gering, und hydroxyl-, sowie NH_2-haltigen Stoffen gegenüber verhält sich Äthylencyanid als ein associierendes Medium (H_2O, Benzol- und Salicylsäure, sowie Urethan gaben ein erhöhtes Molgewicht, waren also teilweise polymerisiert). — Beachten wir die hohe Eigenassociation der Molekeln des Äthylencyanids, wie sie aus den nachstehenden Messungen für $\frac{\Delta E_0}{dt}$ resultiert, so sollte erwartet werden, dass dieses Solvens gelöste associierte Stoffe wohl weitgehend depolymerisieren würde. — Dass das Äthylencyanid associierte Molekeln darstellt, schien mir schon aus dem Grunde wahrscheinlich, dass auch andere organische Cyanide, z. B. Acetonitril, Propionitril, zur Eigenassociation neigen; so besitzt CH_3CN den Associationsgrad $x = 1{\cdot}57—1{\cdot}77$, das Propionitril C_2H_5CN dagegen $x = 1{\cdot}2—1{\cdot}5$. Den Associationsgrad des Äthylencyanids suchte ich schon früher[3]) aus der latenten Schmelzwärme zu ermitteln, wobei als annähernder Wert $x = 4{\cdot}70$ resultierte. Wir werden sehen, dass aus den Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie für den Associationsgrad x Werte von ungefähr derselben Ordnung sich ergeben, und zwar $x = 6{\cdot}63—7{\cdot}27$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 153 (1903); **54**, 192 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. 1905, 860.

[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 1908, 718.

Äthylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$. $M = 80{\cdot}052$.

Durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt; hatte bereits[1]) zu Leitfähigkeitsmessungen gedient.

Dichtemessungen:

$d_{70/4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9800$ $d_{90/4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9642$ $d_{107\cdot8/4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9508.$

Innere Reibung:

Dichte $d_{60/4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9873$ $\eta_{60} = \dfrac{0{\cdot}00468\,.\,0{\cdot}9873\,.\,219}{0{\cdot}9832\,.\,41{\cdot}4} = 0{\cdot}0246.$

Oberflächenspannung.

$r = 0{\cdot}01930$ cm.

t^0	$h_{korr.}$	a^2	d	$\gamma\ \frac{\text{dyn.}}{\text{cm}}$	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
80·1	4·692	7·1932	0·9720	34·318	301·52	
99·5	4·542	6·9632	0·9570	32·707	290·37	0·565
118·2	4·387	6·7256	0·9433	31·139	279·12	0·601
137·6	4·252	6·5186	—	—	—	—
151·7	4·1495	6·3614	—	—		—

Zwischen $t = 80$—100^0 würde der Associationsfaktor $x = \sqrt{\left(\dfrac{2{\cdot}121}{0{\cdot}565}\right)^3} = 7{\cdot}27$, zwischen 100—118⁰ dagegen $x = 6{\cdot}63$ betragen.

Es liegt hier also ein organisches hydroxylfreies Solvens vor, das hinsichtlich seines Associationsgrades die gewöhnlichen organischen Solvenzien weit übertrifft. So hat z. B. Methylalkohol $x = 2{\cdot}89$, Glykol $x = 2{\cdot}12$, Ameisensäure $x = 3{\cdot}61$, Acetonitril $x = 1{\cdot}67$ i. M.

Zum Vergleich wurde noch ebullioskopisch in Chloroform die Molekulargrösse ermittelt.

Molekulargewicht von $CH_2CN\,.\,CH_2CN$ in Chloroformlösung.

Siedekonstante: $K = 36{\cdot}0$.

					M gef.
I	31·37	0·7362	2·346	0·750⁰	113
	31·37	1·5391	4·906	1·224	144
	31·37	1·6960	5·406	1·286	152
	31·37	2·1900	6·981	1·490	168
II	30·85	0·2907	0·942	0·381	89·0
	30·85	0·5489	1·780	0·669	95·7
	30·85	0·6372	2·06	0·726	102·4
III	31·16	0·1830	0·587	0·257	82·25
	31·16	0·3633	1·116	0·440	95·47
	31·16	0·6887	2·21	0·738	108·8
	31·16	0·8171	2·62	0·849	111·2

Die Molekulargrösse des Äthylencyanids in Chloroform ist mit der Konzentration stark veränderlich. Der theoretische Wert beträgt

[1]) Walden, loc. cit.

$(CH_2CN)_2 = 80{\cdot}05$; wir sehen daher, dass in stark verdünnten Lösungen die Molekulargrösse $M = 82{\cdot}25$ dem theoretischen Werte nahekommt, während die konzentrierten ($p = 6{\cdot}981$) Lösungen eine doppelte Molekulargrösse $M = 168$ ergeben. Demnach erscheint es naheliegend, bei $p = 100$ noch associiertere Molekeln zu erwarten, — die Oberflächenspannungsmethode hatte denn auch sechs- bis siebenfach associierte Molekeln beim reinen geschmolzenen Äthylencyanid ergeben.

Formamid, $HCONH_2$.

Schon vor längerer Zeit hatte ich[1]) Gelegenheit genommen, auf das Formamid als eines eigenartigen, dem Wasser ähnlichen Solvens hinzuweisen. Es besitzt eine ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstante und dissociiert das binäre Salz $N(C_2H_5)_4J$ weitgehend; ich untersuchte auch seine innere Reibung und studierte die Lichtbrechung in diesem Lösungsmittel. — Bruni und Trovanelli[2]) verfolgten das kryoskopische Verhalten dieses Mediums und fanden für die Konstante den Wert $= 38{\cdot}5$. Winther[3]) benutzte alsdann das Formamid als Solvens für optisch aktive Stoffe; er fand, dass in bezug auf anormale Dispersion, sowie betreffs der Steigerung des Drehungsvermögens zwischen den beiden Lösungsmitteln Wasser und Formamid eine Analogie besteht; auch er bestimmte die Gefrierpunktskonstante des Formamids und fand sie $= 32$. Weitere Beobachtungen an diesem Körper stellte ich[4]) noch unlängst an. Ganz unlängst hat auch H. Röhler[5]) eine ausführliche Untersuchung dieses Ionisierungs- und Lösungsmittels für anorganische Salze veröffentlicht.

Diese Analogie mit dem Wasser veranlasste mich[6]) schon früher, den annähernden Associationsgrad des Formanids auszumitteln. Aus der nach Bruni und Trovanelli (mittels der kryoskopischen Konstante) gefundenen latenten Schmelzwärme liess sich für den Associationsgrad x des Formamids der Wert $x = 1{\cdot}62$ finden[6]), — Ramsay und Aston gaben für Wasser den Wert $x = 1{\cdot}71$ an. Das Formanid schien daher ein stark associierter Körper zu sein. Um aber noch andere Beweismittel für die erhebliche Eigenassociation der Molekeln des Formamids

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 144, 175 (1903); **54**, 179 (1905); **55**, 230, 683 (1905); **59**, 394 (1907).

[2]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen. S. 501 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 569, 576 (1907).

[4]) Transact. Faraday Soc. Soc. 1910, Vol. VI.

[5]) Z. f. Elektroch. **16**, 419 (1910).

[6]) Z. f. Elektroch. **14**, 718 (1908).

zu erproben, sollte auch die Oberflächenspannung gemessen werden. Verwandt wurde ein Präparat, dessen Schmelzpunkt, durch sorgfältige Fraktionierung einer grössern Probe, auf $+2·1^0$ gesteigert worden war, also höher, als der von mir seinerzeit (an dem bis dahin reinsten Formamid) gefundene Schmelzpunkt $+1·82^0$.

Aus den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie ergab sich nun tatsächlich eine sehr weitgehende Association des Formamids; der Associationsgrad x berechnete sich zu $x = 6·75 - 5·17$, also auffallend gross und ähnlich demjenigen des Äthylencyanids.

Formamid, $HCONH_2$. $M = 45·03$.

Siedepunkt: 103^0 bei 9 mm Druck. **Schmelzpunkt** $= +2·1^0$.

Spez. Leitfähigkeit in rez. Ohms $\varkappa_{25} = 8 . 10^{-5}$.

Dichtebestimmungen:

t =	$0·1^0$	25^0	50^0
$d_{t/4\,\mathrm{vak.}}$ =	1·1509	1·1303	1·1090

[$d_{0/4\,\mathrm{vak.}} = 1·1529$, $d_{20/4\,\mathrm{vak.}} = 1·1358$, $d_{25/4\,\mathrm{vak.}} = 1·1318$ (H. Röhler, loc. cit.)].

Oberflächenspannung.

t^0	$h_{\mathrm{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
5·3	5·334	10·295	1·1465	57·931	669·39$_5$	0·6378
19·9	5·280	10·190$_5$	1·1343	56·734	660·38	0·6525
34·5	5·223	10·080$_5$	1·1223	55·528	650·83	0·6913
49·9	5·158	9·955$_0$	1·1091	54·189$_5$	640·18$_5$	0·7098
59·5	5·118	9·877$_{75}$	1·1007	53·341	633·37	—
2·1 (extrapol.)	5·345	10·316	1·1491	58·183	671·29$_5$	

$r = 0·01930$ cm.

Betrachten wir die Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ des Formamids, so erkennen wir, dass dieselben auffallend gering sind. Diesem Solvens kommt also ein abnorm hoher Associationsgrad x der Molekeln zu.

t	K	x	$x . M = x . 45·03$
(2·1— 5·3	0·594	6·75	304)
5·3—19·9	0·638	6·07	273
19·9—34·5	0·653	5·86	264
34·5—49·9	0·691	5·37	242
49·9—59·5	0·710	5·17	233

Formamid, sowie Äthylencyanid gehören also zu den am **höchsten associierten** organischen und **hydroxylfreien** Solvenzien. Formamid charakterisiert sich noch dadurch, dass auch die **Oberflächenspannung** γ abnorm hohe Werte besitzt. Zum Vergleich setzen wir einige Flüssigkeiten hierher:

Wasser, H_2O			Glykol, $(CH_2OH)_2$			Glycerin, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$			Formamid, $HCONH_2$		
t	γ	K	t	γ	K	t	γ	K	t	γ	K
10	71·94		16·8	46·38		35·2	58·56		5·3	57·93	
		0·89			1·036			0·69			0·638
20	70·60		46·1	43·90		64·8	56·82		19·9	56·73	
		0·93			1·159			1·29			0·653
30	69·10		78·2	40·81		74·3	56·47		34·5	55·52	

(*Ramsay* und *Shields*) (*Ramsay* und *Shields*) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 468 ff. (1893). (*Kurbatoff* und *Jelissejeff*) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1427 (1909).

Ähnlich hohe γ-Werte wie Glycerin und Formamid gibt noch das anorganische Solvens H_2SO_4 [1]).

Hinsichtlich der Association des Formamids sei noch bemerkt, dass nach den Untersuchungen von Meldrum und Turner[2]) die Homologen desselben (Acetamid, Propionamid und Butyramid) auch in gewissen Lösungsmitteln erheblich associiert sind; nach der ebullioskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung ergab sich z. B. in den Solvenzien Benzol und Chloroform folgender Associationsgrad:

	für Acetamid	für Propionamid	für Butyramid
in Benzol		1·70	1·64
in Chloroform	1·38	1·34	1·26

Rückwärts kann man alsdann für das Formamid schliessen, dass es auch in Lösungen leicht zu associierten Molekeln zusammentreten wird; beispielshalber dürfte der Associationsfaktor in Chloroformlösung $x > 1{\cdot}38$ sein. Praktisch diese Frage zu lösen, war leider nicht möglich, da die Löslichkeit des Formamids in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol zu gering war, daher die direkten Messungen des Molekulargewichts unterbleiben mussten. —

Zum Schluss wollen wir die Resultate unserer Messungen kurz zusammenfassen.

Wir haben einige organische Körper (Ester, Cyanid, Säureamid) kennen gelernt, welche bei relativ niedrigen Temperaturen für die Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie Werte ergaben, welche

[1]) Ramsay-Aston, Journ. Chem. Soc. **65**, 171 (1894).
[2]) Journ. Chem. Soc. **97**, 1615 (1910).

a) abnorm gross sind, und zwar für

Tristearin $K = 6{\cdot}21 - 5{\cdot}35$,
Tripalmitin $K = 5{\cdot}57 - 4{\cdot}92$,
Ricinolsäureisobutylester $K = 3{\cdot}24 - 3{\cdot}30$,

b) abnorm klein sind, und zwar für

Äthylencyanid $K = 0{\cdot}565 - 0{\cdot}601$,
Formamid $K = 0{\cdot}594 - 0{\cdot}710$.

Nehmen wir nach Ramsay und Shields an, dass alle normalen (monomolekularen) Flüssigkeiten den konstanten Wert $K = 2{\cdot}121$ haben, so würden Tristearin und Tripalmitin in der flüssigen Phase schon nahe beim Schmelzpunkt einem totalen Zerfall unterliegen. Diese Folgerung erscheint aber vom chemischen Standpunkt aus unzulässig, da beide Stoffe aus der Schmelze ohne sichtbare Änderung wieder zurückgewonnen werden können; zudem führen Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode — sogar in einem stark dissociierenden Solvens wie Aceton — zu praktisch normalen Molekulargrössen.

Es erscheint daher geboten, $K = 2{\cdot}121$ nur als einen Näherungswert für die normalen Flüssigkeiten anzusehen, welcher für zahlreiche, nicht allzu kompliziert gebaute und nicht allzu hoch siedende Stoffe praktisch konstant ist. Die Einführung von aromatischen Ringen und langgestreckten Ketten (z. B. Stearin- und Palmitinsäureradikalen) bewirkt eine Steigerung der Molekulargrösse, der molekularen Komplexität, der Siede- (und kritischen) Temperatur und parallel damit des Temperaturkoeffizienten K.

Die beiden hydroxylfreien Stoffe Äthylencyanid und Formamid, deren Konstitution relativ einfach ist, dürfen als weitgehend associierte Solvenzien angesehen werden; der hohe Associationsgrad dieser Stoffe steht im Einklang mit ihren besondern Eigenschaften als Lösungs- und Ionisierungsmittel.

Meinem Mitarbeiter, Herrn R. Swinne, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Riga, Polytechnikum,
Physiko-chemisches Laboratorium, August 1910.

Isomorphe Gemische der *p*-Dihaloidbenzolderivate.

Von

N. N. Nagornow[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 10.)

Die Isomorphie von p-$C_6H_4Cl_2$, p-$C_6H_4Br_2$ und p-C_6H_4ClBr ist durch die Arbeiten von Küster[2]), Bruni und Gorni[3]) festgestellt. Alle diese Stoffe geben miteinander kontinuierliche isomorphe Gemische.

Herr Prof. N. S. Kurnakow machte mir den Vorschlag, die Mischbarkeitsfähigkeit in festem Zustande anderer *p*-Dihaloidbenzolderivate auf thermischem Wege zu untersuchen. Die Ausgangsstoffe, wie z. B. p-$C_6H_4Cl_2$ und p-$C_6H_4Br_2$ wurden von Kahlbaum bezogen, durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt; die andern Verbindungen sind im hiesigen Laboratorium hergestellt worden.

So wurden p-C_6H_4ClJ und p-C_6H_4BrJ aus *p*-Chlor-, bzw. *p*-Bromanilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod gewonnen und durch zweimalige Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

p $C_6H_4J_2$ ist durch Erwärmen von Jodbenzol mit Schwefelsäure hergestellt; das gewonnene Produkt wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und schliesslich sublimiert, da die Erfahrung zeigte, dass der Stoff durch Umkristallisieren allein noch nicht rein geworden war. (Auf der Erstarrungskurve war ein Schnittpunkt zu sehen, welcher erst nach dem Sublimieren verschwindet.)

Es ist notwendig, die Schmelze vorsichtig abzukühlen, um grosse Temperaturdifferenzen in verschiedenen Teilen der erstarrenden Schmelze zu vermeiden, da solche infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Stoffe möglich sind. Eine passende Erstarrungsgeschwindigkeit wird erzielt, wenn man das Reagenzglas mit der Schmelze mittels eines

---

[1]) Ins Deutsche übersetzt von M. Tarle, Leipzig.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 66 (1905).

[3]) Gazz. chim. ital. (II) **30**, 127 (1900).

Korkes in ein anderes, breiteres, unterbringt, so, dass zwischen den Wänden der beiden Reagenzgläser eine Luftschicht von 1 cm bleibt, wodurch eine schnelle Abkühlung verhindert wird.

Bei diesen Vorsichtsmassregeln dauert die Abkühlung bis zur Temperatur, welche etwas höher als die Zimmertemperatur ist, 40 bis 60 Minuten.

Die Erstarrungskurven wurden mit einem Registrierapparat von Prof. N. S. Kurnakow[1]) aufgenommen.

Als Thermoelement dienten dünne, gut isolierte Kupfer- und Konstantandrähte, welche sich in einem Glasrohr befanden; dieses ist am Ende zu einem dünnwandigen Kapillarrohre ausgezogen, in dem sich die Lötstelle befand. Die andere Lötstelle wurde in Eis eingetaucht.

Die Thermoelementdrähte müssen unbedingt dünn sein — nicht stärker als 0·2 mm —, widrigenfalls die an dem Thermoelement anhaftende Flüssigkeitsschicht infolge guter Wärmeleitfähigkeit des Kupfers sich rasch abkühlt und erstarrt, wobei sie eine die Wärme schlechtleitende Umhüllung bildet, die den Wärmeaustausch zwischen dem Thermoelement und der übrigen Schmelze verhindert.

Die Schmelzen soll man nur so lange umrühren, bis sie noch flüssig sind. Mit der Bildung der ersten Kristalle muss man das Rühren abbrechen, da sonst ein Moment eintritt, wo es unmöglich wird, weiter zu rühren; die grösstenteils erstarrte Schmelze, welche bis jetzt gleiche Temperatur in allen Teilen hatte, kühlt sich dann weiter durch die Ausstrahlung von der Oberfläche ab; dagegen bewahren die innern Teile, infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Stoffes, noch lange ihre Temperatur; wir bekommen deshalb auf der Erstarrungskurve einen künstlich hervorgerufenen Schnittpunkt.

Im Anfang aber ist es vorteilhafter, bis zur Bildung der ersten Kristalle zu rühren, da die Stoffe sich leicht unterkühlen lassen, und wenn die Flüssigkeit ruhig steht, bilden sich die ersten Kristalle an den Wänden des Reagenzglases, wobei sie mehr und mehr anwachsen; die von diesen ausgehenden Konvektionsströme erhöhen die Temperatur der innern Teile sehr langsam, wobei dieselbe, infolge der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur, niemals ihren richtigen Grad erreicht; die Temperaturerniedrigung wird hervorgerufen durch eine Änderung der Zusammensetzung, welche eine Folge der Kristallbildung an den Wänden ist.

Bei der Zusammensetzung der Schmelze, welche in der Nähe der

[1]) Ber. d. Petersb. Polytechn. Inst. **1**, 183 (1904); Zeitschr. Russ. Chem. Ges. **36**, 841 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 184 (1904).

eutektischen liegt, ist es leicht möglich, den ersten Schnittpunkt ganz zu übersehen.

Bei jeder Versuchsreihe wurde das Thermoelement mit einem besonders zu diesem Zwecke geprüften Quecksilberthermometer kalibriert.

1. System $p\text{-}C_6H_4Cl_2 - p\text{-}C_6H_4J_2$.

Der Schmelzpunkt $C_6H_4Cl_2$—52·8°, $C_6H_4J_2$—128°. Die Erstarrungskurven für alle Schmelzen haben zwei Schnittpunkte. Die Resultate sind in der Tabelle 1 und in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Mol-% $C_6H_4Cl_2$	Mol-% $C_6H_4J_2$	Anfang der Erstarrung	Eutekt. Punkt	Mol-% $C_6H_4Cl_2$	Mol-% $C_6H_4J_2$	Anfang der Erstarrung	Eutekt. Punkt
0	100	128·0°	—	54·6	45·4	92°	44°
2·5	97·5	126·5	43·5°	65·1	34·9	82	45
6·5	93·5	124·3	44	75·0	25·0	67·5	44·5
10·0	90·0	121·3	44	84·9	15·1	48	45
20·0	80·0	116	45	89·9	10·1	47·3	45
24·9	75·1	113	45	95·0	5·0	50·5	44·5
30·0	70·0	110	45	98·3	1·7	52	44
40·0	60·0	102·5	45	100	0	52·7	—
50·0	50·0	95·5	44				

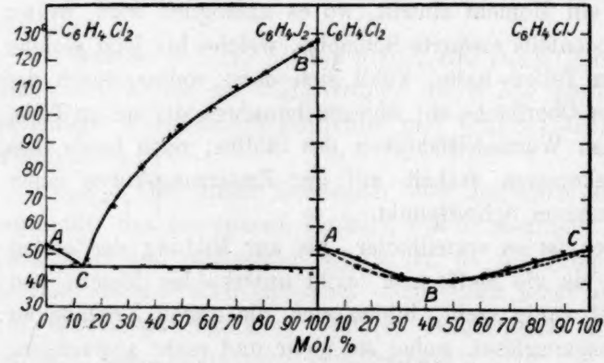


Fig. 1. Fig. 2.

Graphisch wird die Schmelzbarkeit dargestellt durch die Zweige AC und CB, welche sich in dem eutektischen Punkte C schneiden (Fig. 1).

Die Anwesenheit der eutektischen Punkte bei allen Erstarrungskurven zeigt, dass die Versuchsstoffe im festen Zustande nicht mischbar sind. Der eutektische Punkt C liegt bei 45° und entspricht 14 Mol-% $C_6H_4J_2$.

2. System $p\text{-}C_6H_4Cl_2 - p\text{-}C_6H_4ClJ$.

$p\text{-}C_6H_4ClJ$ schmilzt bei 53·0°. Die Erstarrungskurven dieses Systems haben nur einen Schnittpunkt und vermögen den Anfang und das Ende der Erstarrung ziemlich genau zu bestimmen.

Tabelle 2.

Mol-%		Anfang der Erstarrung	Ende der Erstarrung	Intervall der Erstarrung
$C_6H_4Cl_2$	C_6H_4ClJ			
0	100	53°	53.0°	—
10.0	90.0	50.5	—	—
20.1	79.9	48	47	1.0°
30.0	70.0	45	44	1.0
40.1	59.9	42.5	42.2	0.3
50.0	50.0	41.0	41.0	0.0
60.3	39.7	41.0	41.0	0.1
70.1	29.9	43	41.3	1.4
80.0	20.0	46.5	43.7	2.8
86.5	13.5	49.0	46	3.0
93.5	6.5	51.5	50	0.5
100	0	52.8	—	—

Der Schmelzbarkeit wird graphisch (Fig. 2) durch die kontinuierliche Kurve *ABC* dargestellt; sie erreicht ihr Minimum bei *B*, was 41° und ca. 50 Mol-% des Stoffs entspricht. Sowohl die Erstarrungskurven, als auch die Tabelle deuten auf das Bestehen einer kontinuierlichen Mischbarkeit im festen Zustande.

3. System p-C_6H_4ClJ—p-$C_6H_4J_2$.

In diesem System haben die Erstarrungskurven der Gemische mit 15—80 Mol-% $C_6H_4J_2$ zwei Schnittpunkte, während die Schmelzen anderer Zusammensetzung auf der Erstarrungskurve nur einen zeigen.

Zwischen 0—14 Mol-% $C_6H_4J_2$ ist das Ende der Erstarrung ziemlich scharf zu bestimmen.

Der Schmelzpunkt des C_6H_4ClJ wird durch $C_6H_4J_2$ erhöht. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3.

Mol-%		Anfang der Erstarrung	Der untere Schnittpunkt	Ende der Erstarrung
C_6H_4ClJ	$C_6H_4J_2$			
0	100	128°	—	—
5.0	95.0	125	—	—
10	90.0	122	—	—
19.9	80.1	117.7	45°	—
29.5	70.5	110.3	48	—
40.1	59.9	105	52	—
50.4	49.6	97	57	—
59.8	40.2	87	59	—
70.0	30.0	78.5	59	—
79.7	20.3	67	59	—
84.9	15.1	61	59	—
90.0	10.0	58.5	—	56.5°
94.9	5.1	57.3	—	54.8
100	0	53	—	—

Diese Tabelle ist auf der Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Zweige AC und CB schneiden sich in dem Übergangspunkte C (bei 59° und ca. 14 Mol-% $C_6H_4J_2$). Fig. 3 zeigt deutlich, dass p-C_6H_4ClJ und p-$C_6H_4J_2$ feste Lösungen mit einer Unterbrechung der Kontinuierlichkeit bilden; die Grenzkonzentration ist auf der C_6H_4ClJ-Seite ca. 20 Mol-% des $C_6H_4J_2$, und auf der Dijodbenzolseite ca. 15 Mol-% des C_6H_4ClJ.

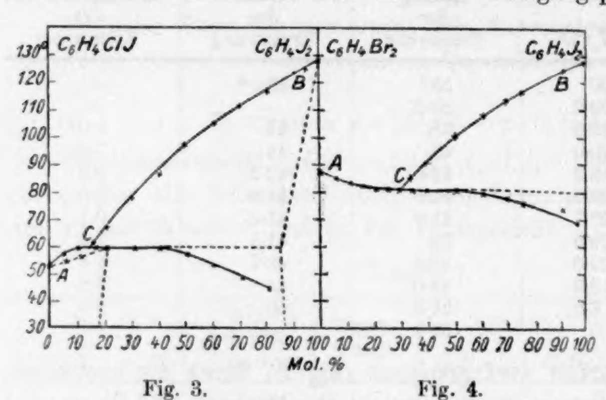


Fig. 3. Fig. 4.

4. System p-$C_6H_4Br_2$—p-$C_6H_4J_2$.

Der Schmelzpunkt des p-$C_6H_4Br_2$ liegt bei 87·1°. Die Anfangs- und Endtemperaturen der Erstarrung der Schmelzen dieses Systems sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Mol-%		Anfang der Erstarrung	Eutekt. Punkt	Mol-%		Anfang der Erstarrung	Eutekt. Punkt
p-$C_6H_4Br_2$	p-$C_6H_4J_2$			p-$C_6H_4Br_2$	p-$C_6H_4J_2$		
0	100	128°	—	66·3	33·7	84·5°	80·0°
5·2	94·8	126	68·5°	71·7	28·3	80·7	—
10·3	89·7	123·5	72·5	74·9	25·1	80·4	—
74·8	75·2	116	75	79·9	20·1	80·7	—
30·9	69·1	112	77	85·1	14·9	82·3	—
40·1	59·9	107	78	90·0	10·0	83·0	—
49·9	50·1	99·7	80	94·8	5·2	84·5	—
60·6	39·4	90	80	100	0	87·1	—

Graphisch wird die Schmelzbarkeit dargestellt durch die Zweige AC und CB (Fig. 4), die sich im eutektischen Punkte C schneiden; der Punkt C liegt bei 80° und entspricht 31 Mol-% p-$C_6H_4J_2$. Die Erstarrungskurven in der Richtung von 100 Mol-% $C_6H_4J_2$ bis zum eutektischen Punkte C zeigen zwei Schnittpunkte, wobei das eutektische Gemisch eine deutlich erkennbare Neigung zum Unterkühlen zeigt.

Von dem eutektischen Punkte bis zum 100 Mol-% p-$C_6H_4Br_2$ zeigen die Kurven nur einen Schnittpunkt, was auf eine Bildung fester Lösungen in diesem Gebiet deutet.

Auf der Seite des Dijodbenzols ist die Konzentration der festen Lösungen (wenn sie überhaupt existieren) sehr gering.

5. System $p\text{-}C_6H_4Br_2 — p\text{-}C_6H_4BrJ$.

Der Schmelzpunkt von $C_6H_4Br_2 = 89{\cdot}9^0$. Die Erstarrungskurven aller Schmelzen haben nur einen Schnittpunkt. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 5 und Fig. 5 gegeben.

Tabelle 5.

Mol-%		Anfang der Erstarrung	Mol-%		Anfang der Erstarrung
$C_6H_4Br_2$	C_6H_4BrJ		$C_6H_4Br_2$	C_6H_4BrJ	
0	100	89·9°	50·0	50·0	85·4°
5·0	95·0	89·1	60·0	40·0	85·1
10·0	90·0	88·8	69·9	30·1	85·1
20·1	79·9	87·4	80·0	20·0	85·4
30·1	69·9	86·5	90·1	9·9	86·3
40·1	60·0	86·0	100·0	0	87·1

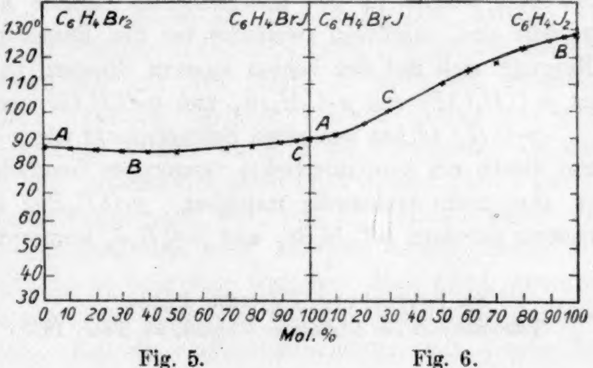


Fig. 5. Fig. 6.

Infolge der kleinen Temperaturintervalle bei der Kristallisation der Gemische ist es schwer, das Ende der Erstarrung genau zu bestimmen.

Die gewonnenen Daten zeigen, dass $p\text{-}C_6H_4Br_2$ und $p\text{-}C_6H_4BrJ$ eine kontinuierliche Mischungsreihe (Kurve *ABC*, Fig. 5) mit einem Maximum der Erstarrungstemperatur (Punkt *B*), welcher bei $85{\cdot}1^0$ und ca. 60 Mol-% $C_6H_4Br_2$ liegt, bilden.

6. System $p\text{-}C_6H_6BrJ — p\text{-}C_6H_4J_2$.

Die Erstarrungskurven dieser Schmelzen zeigen ebenfalls nur einen Schnittpunkt, wobei die Erstarrungstemperaturen kontinuierlich in der Richtung von Bromjodbenzol zu Dijodbenzol wachsen. Die Anfangstemperaturen der Kristallisation sind in der Tabelle 6, die entsprechende graphische Darstellung ist in Fig. 6 wiedergegeben.

Fig. 6 zeigt eine steigende Kurve *ABC* mit der Krümmung im Punkte *C*, entsprechend ca. 30 Mol-% $p\text{-}C_6H_4J_2$. Dies deutet auf eine vollständige Mischbarkeit von C_6H_4BrJ und $C_6H_4J_2$ im festen Zustande.

Tabelle 6.

Mol-%		Anfang der Erstarrung	Mol-%		Anfang der Erstarrung
C_6H_4BrJ	$C_6H_4J_2$		C_6H_4BrJ	$C_6H_4J_2$	
0	100	128·0°	60·0	40·0	106·0°
5·0	95·0	127·3	70·0	30·0	100·5
9·9	90·1	125·5	79·6	20·4	96
20·0	80·0	123·0	90·0	10·0	91·3
30·0	70·0	118·0	95·0	5·0	90·5
40·0	60·0	115·5	100	0	89·9
50·0	50·0	111·0			

p-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol sind also völlig isomorphe Körper; Dichlor- und Dijodbenzol sind im festen Zustande gar nicht, Dibrom- und Dijodbenzol sind nur teilweise mischbar.

Analoge Beziehungen kommen auch bei vielen anorganischen Verbindungen, z. B. bei Quecksilberhaloiden, vor.

Die Zwischenverbindungen jedoch, mit verschiedenen Haloiden im Molekül, welche in der anorganischen Chemie nicht genügend festgestellt sind, existieren zweifellos bei den Benzolderivaten und zeigen Neigung, sich mit den beiden äussern Gliedern zu mischen. So z. B. ist p-C_6H_4ClBr mit p-$C_6H_4Br_2$ und p-$C_6H_4Cl_2$ isomorph.

p-C_6H_4ClJ hat denselben Schmelzpunkt wie p-$C_6H_4Cl_2$ und bildet mit diesen ein kontinuierliches isomorphes Gemisch; mit p-$C_6H_4J_2$ ist es aber nicht vollständig mischbar. p-C_6H_4BrJ ist mit den beiden äussern Gliedern p-$C_6H_4Br_2$ und p-$C_6H_4J_2$ isomorph.

St. Petersburg, Polytechn. Institut.
Laboratorium für allgemeine Chemie, 24. Febr. 1910.

Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen. I.

Von
Fritz Eisenlohr.
(Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Eingegangen am 30. 10. 10.)

Was eine Neuaufstellung der Atomrefraktionen als wünschenswert erscheinen liess, lässt sich hauptsächlich von vier Gesichtspunkten aus aussprechen:

1. Die bisher gebrauchten Atomrefraktionen, welche wir Landolt, Brühl und Conradi verdanken, waren nicht für alle vier Linien H_α, H_β, H_γ und den Strahl D an ein und demselben Material beobachtet und berechnet worden. Conradi[1]) hatte sich zu der Berechnung der Atomrefraktionen für den Strahl D nicht des gesamten Brühl-Landoltschen Materials[2]) bedient, sondern daraus eine willkürliche Auswahl getroffen. Weiter führte er die Berechnung auf eine andere Weise durch und bediente sich dabei einer Anzahl nach Cauchy interpolierten Brechungsexponenten, was, wie im Verlaufe dieser Abhandlung noch nachzuweisen sein wird, für eine derartig exakte Berechnung nicht angängig ist oder zum wenigsten dann nicht, wenn die so erhaltenen Konstanten zur Ableitung weiterer Konstanten in Rechnung gesetzt werden. (Fall des Carbonylsauerstoffs, mit dessen Zuziehung man erst zu den übrigen Sauerstoffkonstanten gelangt.)

Aus diesen Gründen heraus resultiert, dass die verschiedenen Atomrefraktionen nicht durchgehends mit fallender Wellenlänge steigende Werte aufweisen, was hier die natürliche Bedingung darstellt; wir somit in ihnen als Gesamtheit nur Annäherungswerte sehen können.

2. Im Laufe der Untersuchungen über Spektrochemie ergab es sich, dass gewisse optische Anomalien gesetzmässig existieren, wie z. B. im Auftreten der Exaltation bei konjugierten doppelten und dreifachen Bindungen. Die Benutzung von Verbindungen, die eine solche Exaltation aufweisen, ergab natürlicherweise überall da zu hohe Werte für die Äthylen- und Acetylenbindungen, wo diese Überschüsse nicht zu-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 210 (1889).
[2]) Lieb. Ann. **200**, 139 (1880), **203**, 1 (1880) und **235**, 1 (1886).

fällig durch die Minderbeträge bei zum Teil polymerisierten Verbindungen ausgeglichen wurden.

3. Die Tatsache, dass einmal für eine grosse Reihe von Körpern nur die Brechungsexponenten für H_α und H_β ermittelt sind (z. B. Eykman), ferner, dass für gefärbte Körper die G'-Linie überhaupt nicht abzulesen ist, liess es als sehr wünschenswert erscheinen, auch Atomrefraktionen für die Dispersion $H_\beta - H_\alpha$ zu besitzen.

4. Die jetzt gebräuchlichen Atomrefraktionen sind mit den abgerundeten Molekulargewichten ($H = 1$) berechnet. Bei sehr wasserstoffreichen Verbindungen kann die Molekularrefraktion infolgedessen ein Defizit von beinahe 0·1 Einheiten aufweisen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wurde die vorliegende Untersuchung durchgeführt und die Atomrefraktion für die Linien H_α, D, H_β und H_γ, sowie die Atomdispersionen für $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ ermittelt.

Als eines ihrer hauptsächlichsten Resultate ist zu verzeichnen, dass — wie sich schon voraussehen liess — die optische Anomalie des Benzols verschwand. Während die bisherigen Atomrefraktionen gegenüber den beobachteten Zahlen einen Überschuss von ca. 0·3 Einheiten für die Refraktion ergaben[1]), bleiben nun bei Verwendung der neuen Konstanten die gefundenen Zahlen für die Refraktion gegenüber den berechneten nur noch um 0·1 Einheit zurück, wogegen die gefundenen und berechneten Dispersionswerte zusammenfallen. Wir erhalten somit für das im Benzol vorliegende „neutral konjugierte" System auch wirklich normale Werte.

Die kleine Abweichung in der Refraktion, welche auch jetzt noch vorhanden ist (0·1 Einheit), beruht darauf, dass sich die Werte für den Kohlenstoff auf Kosten des Wasserstoffs um eine Kleinigkeit zu hoch

---

[1]) Es beruht auf einem Irrtum, wenn Brühl [Zeitschr. f. physik. Chemie 40, 887 (1907)] sagt, dass dem Benzol, seinen Homologen und Halogenderivaten ungefähr die drei- bis vierfachen Beträge des Inkrementbetrages für die Dispersion zukomme. Ein Überschuss von ca. 0·20 bis 0·23 berechnet sich für die Benzolderivate, nicht aber für das Benzol selbst, dessen Werte jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen normal gefunden werden, wie auch aus der Zusammenstellung ersichtlich ist.

	gef.	ber. alte Konstanten
Brühl [Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 408 (1897)]	1·17	1·14
Weegmann [Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 229 (1888)]	1·19	—
Landolt und *Jahn* (loc. cit.)	1·19	—
Knops (loc. cit.)	1·19	—

Auch hierauf ist in einer spätern Arbeit einzugehen.

berechneten. (Die Konstanten für den Kohlenstoff werden erhalten durch Subtraktion der Werte für H_2 von denen für die Gruppe CH_2.)

In den Bereich dieser Untersuchung, soweit es sich um die Ableitung der Konstanten handelte, wurden weder das Benzol, noch Benzolderivate hinzugezogen. Auf den Grund hierfür wird ein spätere Arbeit einzugehen haben.

Über das verwandte Material und seine Berechnung ist noch folgendes zu sagen:

Ursprünglich sollte die Berechnung auf Grund des Brühl-Landoltschen Materials neu durchgeführt werden, wobei zum Teil die nach der Cauchyschen Formel interpolierten Brechungsexponenten für den Strahl D aus den Tabellen von Landolt-Börnstein (1. Auflage) entnommen und benutzt werden sollten. Es ergab sich jedoch, dass hierbei für eine Reihe von Atomrefraktionen nicht die Bedingung des Ansteigens der Werte von H_α nach H_γ erreicht wurde, mithin die Cauchysche Formel nicht einmal für solch geringe Intervalle brauchbare Werte zu liefern imstande ist. Es sollten sodann statt dieser Werte graphische Interpolationen in Rechnung gebracht werden; hierdurch wurden bessere, wenn auch nicht in dieser Richtung ganz befriedigende Resultate erzielt.

Auf Grund dieser gesammelten Erfahrungen wurde das Material neu zusammengestellt und, wo nötig, durch eigene Versuchsreihen ergänzt. Bei den zugezogenen Körpern wurde nicht sowohl auf eine grosse Anzahl (145 Beobachtungen), als auf die Zuverlässigkeit der Bestimmungen gesehen.

Für zwei Säuren wurden Landoltschen Zahlen, also solche, welche nicht den Brechungsexponenten für den Strahl D enthalten, benutzt, wobei die betreffenden Refraktionen aus den eigenen Versuchen interpoliert wurden. Ferner sind für die Ableitung der Halogene einige wenige für D nach Cauchy interpolierten Brechungsexponenten berücksichtigt, um hier die Werte an einem möglichst grossen Material abzuleiten. In der üblichen Weise sind diese Indices durch Sternchen gekennzeichnet.

Die eigenen Versuche wurden mit Ausnahme des selbstdargestellten Essigesters an von Kahlbaum bezogenen Substanzen angestellt, welche durch wiederholtes Fraktionieren bestmöglichst gereinigt und sofort auf Dichte und Brechungsexponenten untersucht wurden. Wo es nötig schien, wurde nach erneuter Destillation die optische Untersuchung wiederholt.

Die Körper sind in der Tabelle in der Reihenfolge aufgeführt, wie sie bei der Berechnung ihre Anwendung fanden, also z. B. an erster Stelle die homologen Reihen, welche zur Ableitung des Grundwertes für

CH_2 dienten. Solche, welche die Werte für die Äthylen- und Acetylenbindung lieferten, machen den Schluss.

Bei der Berechnung sind die genauen vierstelligen Molekulargewichte zugrunde gelegt, also z. B. 88·02 und 116·3. Die Benutzung

Nr.	Substanz	Formel	M.G.	Siedepunkt	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β
	I. Kohlenwasserstoffe.								
1	Hexan	C_6H_{14}	86·12	68·3—68·4° (740″)	20	0·6603	1·37337	1·37536	1·37988
2	Hexan	C_6H_{14}	86·12	68·4	14·8	0·66447	1·3761	1·3780	1·3825
3	Octan	C_8H_{18}	114·1	123·5	15·1	0·70743	1·3987	1·4007	1·4046
4	Dekan	$C_{10}H_{22}$	162·2	157·5	14·9	0·72784	1·4088	1·4108	1·4160
5	Diisoamyl	$C_{10}H_{22}$	162·2	156·5—157·0	21·2	0·7229	1·40589	1·40793	1·41303
					22·3	0·7221	1·40530	1·40739	1·41243
					23·3	0·7213	1·40512	1·40717	1·41226
6	Amylen	C_5H_{10}/=	70·08	34—35 (744)	20	0·6476	1·37330	1·37576	1·38127
7	Amylen	C_5H_{10}/=	70·08	36·7	16·4	0·66643	1·3857	1·3883	1·3945
8	Hexylen	C_6H_{12}/=	84·10	68·0—68·5 (747)	23·3	0·6792	1·39196	1·39446	1·40071
9	Hexylen	C_6H_{12}/=	84·10	67	15·2	0·68859	1·3965	1·3995	1·4052
10	Octylen	C_8H_{16}/=	112·1	121·8	16·0	0·72559	1·4137	1·4157	1·4222
11	Decylen	$C_{10}H_{20}$/=	140·2	154	17·0	0·77207	1·4357	1·4385	1·4447
	II. Aldehyde und Ketone.								
12	Aceton	C_3H_6O	58·05	56·4—56·5 (667·5)	19·4	0·79115	1·35672	1·35886	1·36366
13	*n*-Butylaldehyd	C_4H_8O	72·06	73—77	20	0·8170	1·38222	1·38433	1·38932
14	*i*-Butylaldehyd	C_4H_8O	72·06	63—64 (757)	20	0·7938	1·37094	1·37302	1·37769
15	Methylätylketon	C_4H_8O	72·06	79·0—79·5 (755·3)	15·9	0·80870	1·37844	1·38071	1·38554
16	Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	86·08	101—102 (755·3)	16·6	0·81750	1·39168	1·39385	1·39877
17	Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	86·08	118—121 (755·5)	20·2	0·8089	1·38754	1·38946	1·39461
18	Methylisopropylketon	$C_5H_{10}O$	86·08	93·5—94·5 (760·1)	16·0	0·8046	1·38569	1·38788	1·39268
19	Methylisobutylketon	$C_6H_{12}O$	100·1	115·5—116·0 (755·3)	17·4	0·80316	1·39500	1·39694	1·40235
20	Äthylpropylketon	$C_6H_{12}O$	100·1	122—124 (763·4)	22·0	0·81491	1·39683	1·39899	1·40402
21	Önanthol	$C_7H_{14}O$	114·1	152·5—153·5 (759·3)	19·9	0·81708	1·41046	1·41251	1·41789
22	Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	128·1	172·6—173·1 (752·7)	20	0·8185	1·41390	1·41613	1·42133
23	Methylnonylketon	$C_{11}H_{22}O$	170·2	223—226 (755·5)	17·3	0·8295	1·42765	1·43002	1·43539

von Tabellen, in welchen zu dem Brechungsexponent gleich der Logarithmus des zugehörigen Ausdrucks $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ abzulesen ist, ermöglichte auch die Ausnutzung der fünften Dezimale im Brechungsexponenten.

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·38365	29·737	29·878	30·199	30·466	0·462	0·729	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 183 (1880)
1·3862	29·743	29·877	30·194	30·454	0·451	0·711	*Landolt* u. *Jahn*, Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 302 (1892)
1·4097	38·987	39·160	39·595	39·935	0·608	0·948	*Landolt* und *Jahn*, loc. cit.
1·4200	48·281	48·490	49·029	49·442	0·748	1·161	" " " " "
1·41742	48·307	48·501	49·053	49·519	0·746	1·212	*Falk*, Am. Chem. J. **31**, 89 (1909)
1·41666	48·297	48·518	49·046	49·487	0·749	1·190	
1·41653	48·331	48·537	49·082	49·528	0·751	1·197	
Mittel:	48·312	48·519	49·060	49·511	0·748	1·199	
1·38588	24·671	24·816	25·141	25·411	0·470	0·740	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 181 (1880)
1·3997	24·683	24·831	25·182	25·476	0·499	0·793	*Landolt* und *Jahn*, loc. cit.
1·40590	29·483	29·650	30·065	30·408	0·582	0·925	*Brühl*, J. pr. Ch. [2] **49**, 241 (1894)
1·4093	29·379	29·575	29·948	30·265	0·569	0·886	*Landolt* und *Jahn*, loc. cit.
1·4274	38·583	38·746	39·277	39·700	0·694	1·117	" " " " "
1·4500	47·450	47·717	48·301	48·800	0·851	1·350	" " " " "
1·36750	16·060	16·147	16·341	16·496	0·281	0·436	*Eisenlohr*
1·39321	20·537	20·638	20·876	21·060	0·339	0·523	*Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 17 (1880)
1·38170	20·579	20·682	20·914	21·111	0·335	0·532	*Brühl*, loc. cit. 18
1·38938	20·564	20·674	20·907	21·093	0·343	0·527	*Eisenlohr*
1·40298	25·055	25·178	25·456	25·694	0·401	0·639	"
1·39881	25·085	25·195	25·490	25·730	0·405	0·645	"
1·39687	25·111	25·238	25·515	25·756	0·404	0·645	"
1·40638	29·878	30·009	30·371	30·638	0·492	0·759	"
1·40813	29·567	29·711	30·042	30·312	0·475	0·745	"
1·42236	34·633	34·785	35·189	35·513	0·556	0·880	"
1·42569	39·100	39·283	39·715	40·075	0·615	0·975	*Brühl*, loc. cit. 29
1·44099	52·750	53·002	53·580	54·023	0·830	1·334	*Eisenlohr*

III. Säuren.

Nr.	Substanz	Formel	M. G.	Siedepunkt	t	d^t_4	n_α	n_D	n_β
24	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60·03	117·6—118·1° (760·3″)	22·9	1·0446	1·36944	1·37152	1·37610
25	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74·05	137—141 (762·4)	19·9	0·98706	1·38535	1·38736	1·39220
26	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74·05	—	0	1·0158	1·39315	1·39529	1·40005
27	*n*-Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88·06	161·5—162·5 (753·2)	20	0·9587	1·39578	1·39789	1·40280
28	*n*-Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88·06	160 (760)	23·0	0·9548	1·39582	1·39777	1·40271
29	*i*-Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88·06	153—153·5 (735·5)	20	0·9490	1·39093	1·39300	1·39792
30	*i*-Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102·1	174·5—175·0 (759·7)	22·4	0·95592	1·39964	1·40178	1·40677
31	*i*-Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102·1	174 (751·9)	20	0·9298	1·40220	—	1·40931
32	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116·1	101 (16)	19·6	0·92202	1·41235	1·41449	1·41964
33	Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	130·1	219 (756·5)	20	0·9160	1·41923	—	1·42663
34	Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	130·1	118—119 (17)	19·8	0·91846	1·41932	1·42162	1·42682
35	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144·1	232—234 (17)	21·0	0·90866	1·42439	1·42677	1·43194

IV. Alkohole.

Nr.	Substanz	Formel	M. G.	Siedepunkt	t	d^t_4	n_α	n_D	n_β
36	Methylalkohol	CH_4O	32·03	65	17·4	0·79451	1·3281	1·3297	1·3335
37	Äthylalkohol	C_2H_6O	46·05	78·1	17·5	0·80197	1·3601	1·3619	1·3663
38	*n*-Propylalkohol	C_3H_8O	60·06	97·0—97·2 (752·2)	20	0·8044	1·38345	1·38543	1·39008
39	*i*-Propylalkohol	C_3H_8O	60·06	82—83	20	0·7887	1·37569	1·37757	1·38210
40	*n*-Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	74·08	117·2	20	0·8099	1·39712	1·39909	1·40395
41	Trimethylcarbinol	$C_4H_{10}O$	74·08	82·5—83 (745·4)	20	0·7864	1·38572	1·38779	1·39243
42	*i*-Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	74·08	107·3	17·5	0·80457	1·3948	1·3968	1·4016
43	*i*-Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88·10	131	17·8	0·81340	1·4064	1·4084	1·4135
44	*i*-Amylalkohol (Gärungs-)	$C_5H_{12}O$	88·10	128·9—129·2 (740·9)	20	0·8104	1·40513	1·40723	1·41222
45	*n*-Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	116·1	172·5—173	22·4	0·8206	1·42116	1·42326	1·42843
					22·7	0·8204	1·42088	1·42297	1·42823
					24·4	0·8190	1·42043	1·42242	1·42770
46	Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}O$	130·1	177·6—177·8 (744)	20	0·8193	1·42231	1·42444	1·42972

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·38003	12·981	13·046	13·189	13·212	0·198	0·321	*Eisenlohr*
1·39596	17·595	17·677	17·873	18·025	0·278	0·430	„
1·40397	17·404	17·471	17·674	17·828	0·270	0·424	*Korten*, Diss. Bonn 1890
1·40691	22·061	22·164	22·405	22·607	0·344	0·535	*Brühl*, loc. cit. 19
1·40685	22·152	22·248	22·493	22·697	0·341	0·545	*Falk*, loc. cit. 96
1·40166	22·043	22·146	22·392	22·578	0·349	0·535	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 190 (1880)
1·41107	26·706	26·826	27·127	27·379	0·421	0·673	*Eisenlohr*
1·41349	26·744	26·863*	27·161	27·404	0·417	0·660	*Landolt*, Pogg. Ann. **117**, 377 (1862)
1·42397	31·355	31·498	31·841	32·128	0·486	0·773	*Eisenlohr*
1·43106	35·885	36·050*	36·439	36·770	0·554	0·885	*Landolt*, loc. cit. 380
1·43132	35·796	35·968	36·356	36·690	0·560	0·894	*Eisenlohr*
1·43654	40·510	40·708	41·139	41·520	0·629	1·010	„
1·3365	8·182	8·218	8·304	8·371	0·122	0·190	*Landolt* und *Jahn*, loc. cit. 317
1·3697	12·682	12·739	12·877	12·985	0·195	0·303	„ „ „ „ „ „
1·39378	17·434	17·515	17·703	17·850	0·269	0·416	*Brühl*, loc. cit. 317
1·38572	17·461	17·539	17·726	17·876	0·265	0·415	*Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 12 (1880)
1·40773	22·034	22·130	22·368	22·552	0·334	0·518	*Brühl*, loc. cit. 16
1·39618	22·113	22·218	22·454	22·644	0·341	0·531	„ „ „ „
1·4055	22·065	22·162	22·401	22·591	0·336	0·526	*Landolt* und *Jahn*, loc. cit.
1·4176	26·628	26·744	27·037	27·273	0·409	0·645	„ „ „ „ „
1·41617	26·653	26·774	27·063	27·291	0·410	0·638	*Brühl*, loc. cit. 23
1·43281	35·891	36·048	36·432	36·757	0·541	0·866	*Falk*, loc. cit. 86
1·43263	35·877	36·035	36·426	36·752	0·549	0·875	
1·43196	35·906	36·055	36·448	36·765	0·542	0·859	
Mittel:	35·891	36·046	36·435	36·758	0·544	0·867	
1·43397	40·379	40·557	40·998	41·351	0·619	0·972	*Brühl*, loc. cit. 28

Nr.	Substanz	Formel	M.G.	Siedepunkt	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β
	V. Ester.								
47	Ameisensäure-äthylester	$C_3H_6O_2$	74·05	54·0—54·2° (761·3")	20·0	0·91678	1·35789	1·35975	1·36416
48	Essigsäure-methylester	$C_3H_6O_2$	74·05	55·0—55·2 (757)	20·0	0·92438	1·35745	1·35935	1·36357
49	Essigsäure-äthylester	$C_4H_8O_2$	88·06	75·5—76·5 (761·3)	18·9	0·89464	1·37023	1·37216	1·37662
50	Propionsäure-methylester	$C_4H_8O_2$	88·06	79·0—79·5 (758)	18·5	0·91662	1·37570	1·37767	1·38218
51	Ameisensäure-*i*-butylester	$C_5H_{10}O_2$	102·1	97·4—97·6 (759)	19·9	0·88182	1·38386	1·38584	1·39063
52	Propionsäure-äthylester	$C_5H_{10}O_2$	102·1	98·7—98·9 (757)	20·2	0·88886	1·38193	1·38385	1·38849
53	*n*-Buttersäure-äthylester	$C_6H_{12}O_2$	116·1	118·5—119·0	18·0	0·8807	1·39123	1·39313	1·39787
54	Essigsäure-*i*-butylester	$C_6H_{12}O_2$	116·1	114—115 (755·3)	17·8	0·87306	1·38905	1·39114	1·39597
55	Essigsäure-*i*-amylester	$C_7H_{14}O_2$	130·1	139·5—140·0 (755·3)	17·9	0·87450	1·39958	1·40170	1·40658
56	*i*-Valeriansäure-äthylester	$C_7H_{14}O_2$	130·1	134—135 (757·4)	18·8	0·86840	1·39520	1·39671	1·40203
57	*i*-Valeriansäure-*i*-amylester	$C_{10}H_{20}O_2$	172·2	189—190 (757·4)	19·0	0·85840	1·41095	1·41311	1·41814
58	Önanthsäure-önanthylester	$C_{14}H_{28}O_2$	228·2	273—274 (754)	18·8	0·86492	1·42692	1·43177	1·43718
59	Essigsäure-propylester	$C_5H_{10}O_2$	102·1	99—101 (733·9)	20	0·8856	1·38235	1·38438	1·38903
60	Oxalsäure-diäthylester	$C_6H_{10}O_4$	146·1	184 (740·8)	20	1·0793	1·40824	1·41043	1·41564
61	Zitronensäure-triäthylester	$C_{12}H_{20}O_7$	276·2	210—215 (25—30)	20	1·1369	1·44302	1·44554	1·45133
62	Äthylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	118·1	126—126·4 (748·2)	20	0·9762	1·38335	1·38523	1·38969
	VI. Äther.								
63	Propyläthyl-äther	$C_5H_{12}O$	88·10	63—64 (748)	20	0·7386	1·36758	1·36948	1·37397
64	Methylal	$C_3H_8O_2$	76·06	42—42·2 (754·4)	20	0·8604	1·35183	1·35344	1·35763
65	Acetal	$C_6H_{14}O_2$	118·1	103·7—104·4 (744·4)	20	0·8314	1·38000	1·38193	1·38636
66	Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	132·1	123·2—123·5 (744)	20	0·9943	1·40304	1·40486	1·40948
	VII. Chloride.								
67	*n*-Propyl-chlorid	C_3H_7Cl	78·51	44 (744)	20	0·8898	1·38659	1·38856	1·39344
68	Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	106·6	—	18·2	0·87197	1·4076	1·4097	1·4150
69	Amylchlorid (tertiär)	$C_5H_{11}Cl$	106·6	—	13·5	0·86989	1·4054	1·4082	1·4138
70	Allylchlorid	C_3H_5Cl	76·50	44·5—44·7 (744)	20	0·9379	1·41245	1·41538	1·42248

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·36762	17·733	17·816	18·012	18·165	0·279	0·432	*Eisenlohr*
1·36707	17·567	17·651	17·838	17·991	0·271	0·424	„
1·38022	22·273	22·377	22·616	22·809	0·343	0·536	„
1·38596	22·029	22·132	22·367	22·564	0·338	0·535	„
1·39469	27·056	27·181	27·480	27·733	0·424	0·677	„
1·39225	26·723	26·842	27·130	27·363	0·407	0·640	„
1·40179	31·336	31·471	31·807	32·084	0·471	0·748	*Falk*, loc. cit. 808
1·39994	31·455	31·605	31·951	32·234	0·496	0·779	*Eisenlohr*
1·41072	36·033	36·201	36·590	36·919	0·557	0·886	„
1·40605	35·933	36·057	36·483	36·804	0·550	0·871	„
1·42335	49·803	50·030	50·569	51·121	0·766	1·218	„
1·44155	68·073	68·370	69·115	69·717	1·042	1·644	„
1·39274	26·852	26·979	27·268	27·500	0·416	0·648	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 178 (1880)
1·41987	33·415	33·570	33·944	34·247	0·529	0·832	„ Lieb. Ann. **203**, 27 (1880)
1·45609	64·410	64·726	65·454	66·051	1·044	1·641	„ loc. cit. 29
1·39321	28·243	28·366	28·657	28·941	0·414	0·698	„ loc. cit. 23
1·37765	26·821	26·946	27·238	27·477	0·417	0·656	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 177 (1880)
1·36085	19·111	19·190	19·394	19·552	0·283	0·441	„ Lieb. Ann. **203**, 12 (1880)
1·39007	32·980	33·129	33·470	33·758	0·490	0·778	„ loc. cit. 25
1·41302	32·424	32·553	32·880	33·130	0·456	0·706	„ loc. cit. 26
1·39747	20·752	20·844	21·079	21·265	0·327	0·513	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 179 (1880)
1·4192	30·134	30·271	30·614	30·886	0·480	0·752	*Landolt* und *Möller*, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 385 (1894)
1·4181	30·062	30·245	30·610	30·889	0·548	0·827	„ „ „ „
1·42837	20·315	20·442	20·748	21·000	0·433	0·685	*Brühl*, loc. cit.

Nr.	Substanz	Formel	M. G.	Siedepunkt	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β
71	Chloressig-ester	$C_4H_7O_2Cl$	122·5	144—146°	20	1·1585	1·42056	1·42274	1·42812
72	Äthyl-α-Chlor-propionat	$C_5H_9O_2Cl$	136·5	146—147 (750)	20	1·0869	1·41623	1·41850	1·42370
73	Äthylchlor-butyrat	$C_6H_{11}O_2Cl$	150·6	168—169 (745·4)	20	1·0517	1·42231	1·42458	1·42990
74	Äthylen-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·95	84·5—85 (750·9)	20	1·2521	1·44189	1·44432	1·45024
75	Äthylen-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·95	—	17·0	1·2604	1·4444	1·4466	1·4528
76	Äthylen-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·95	86—90	20	1·2501	1·44204	1·44439	1·45034
77	Äthyliden-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·95	57·4—57·6 (750·9)	20	1·1743	1·41423	1·41655	1·42226
78	Äthyliden-chlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·95	58	20	1·1750	1·41457	1·41678	1·42245
79	Dichloressig-ester	$C_4H_6O_2Cl_2$	157·0	156 (738·2)	20	1·2821	1·43615	1·43860	1·44435
80	Dichlorpro-pionsäure-äthylester	$C_5H_8O_2Cl_2$	171·0	182—185	20	1·2461	1·44553	1·44815	1·45379
81	Chloroform	$CHCl_3$	119·4	60·5 (743·2)	20	1·4898	1·44403	1·44671*	1·45294
82	Monochlor-äthylen-chlorid	$C_2H_3Cl_3$	133·4	114	22·0	1·4458	1·46927	1·47192	1·47862
83	Monochlor-äthyliden-chlorid	$C_2H_3Cl_3$	133·4	74	21·0	1·3345	1·43287	1·43765	1·44176
84	Chloral	C_2HOCl_3	147·4	96—97 (750)	20	1·5121	1·45298	1·45572	1·46235
85	Butylchloral	$C_4H_5OCl_3$	175·4	164—165 (750)	20	1·3956	1·47259	1·47554	1·48198
86	Kohlenstoff-tetrachlorid	CCl_4	153·8	75·5 (739·4)	20	1·5912	1·45789	1·46072*	1·46755
87	Dichloräthy-lidenchlorid	$C_2H_2Cl_4$	167·8	—	23·2	1·5466	1·47880	1·48162	1·48847
88	Perchlor-äthylen	C_2Cl_4	165·8	119·5—120·5 (747·3)	20	1·6226	1·50153	1·50547	1·51522
89	Penta-chloräthan	C_2HCl_5	202·3	160·5	24	1·6697	1·49946	1·50250	1·50984
90	Acetylchlorid	C_2H_3OCl	78·58	51—52 (720)	20	1·1051	1·38736	1·38976	1·39543
91	Propionyl-chlorid	C_3H_5OCl	92·50	77·8—78·3 (723·7)	20	1·0646	1·40264	1·40507	1·41066
92	*n*-Butyryl-chlorid	C_4H_7OCl	106·5	99—101 (734·3)	20	1·0277	1·40971	1·41209	1·41781
93	*i*-Butyryl-chlorid	C_4H_7OCl	106·5	91·5—92·5 (748·2)	20	1·0174	1·40551	1·40789	1·41349
94	Valeryl-chlorid	C_5H_9OCl	120·5	113·5—114·5 (725·7)	20	0·9887	1·41318	1·41555	1·42131
	VIII. Bromide.								
95	Äthylbromid	C_2H_5Br	109·0	38·5	20	1·4555	1·42113	1·43386	1·43046
96	Äthylbromid	C_2H_5Br	109·0	40·2 (745·5)	20	1·4569	1·42132	1·42406*	1·43074

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·43228	26·790	26·913	27·211	27·442	0·421	0·652	*Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 21 (1880)
1·42805	31·529	31·664	32·023	32·311	0·494	0·782	„ loc. cit. 24
1·43434	36·413	36·583	36·983	37·317	0·570	0·904	„ loc. cit. 27
1·45528	20·906	21·006	21·248	21·453	0·342	0·547	„ loc. cit. 10
1·4577	20·871	20·961	21·213	21·411	0·342	0·540	*Landolt* und *Möller*, loc. cit. 386
1·45532	20·945	21·041	21·285	21·489	0·340	0·544	*Weegmann*, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 231 (1888)
1·42671	21·067	21·170	21·425	21·621	0·358	0·554	*Brühl*, loc. cit.
1·42706	21·070	21·163	21·421	21·624	0·351	0·554	*Weegmann*, loc. cit.
1·44894	32·028	32·184	32·551	32·842	0·523	0·814	*Brühl*, loc. cit. 22
1·45854	36·560	36·747	37·147	37·483	0·587	0·923	„ loc. cit. 25
1·45821	21·290	21·402	21·659	21·877	0·369	0·587	*Haagen*, Pogg. Ann. **131**, 119 (1867)
1·48802	25·709	25·829	26·147	26·399	0·438	0·690	*Kanonnikoff*, Journ. f. pr. Chemie [2] **32**, 520 (1885)
1·44961	25·974	26·223	26·436	26·844	0·462	0·870	*Kanonnikoff*, loc. cit.
1·46786	26·347	26·485	26·816	27·093	0·469	0·746	*Brühl*, Lieb. Ann. **203**, 11 (1880)
1·48736	35·149	35·419	35·829	36·172	0·680	1·038	„ loc. cit. 20
1·47290	26·369	26·509	26·847	27·111	0·498	0·742	*Haagen*, loc. cit.
1·49405	30·755	30·855	31·230	31·589	0·475	0·834	*Kanonnikoff*, loc. cit.
1·52368	30·131	30·331	30·824	31·248	0·693	1·117	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 173 (1880)
1·51576	35·602	35·787	36·228	36·582	0·626	0·980	*Kanonnikoff*, loc. cit.
1·40002	16·755	16·847	17·064	17·239	0·309	0·484	*Brühl*, Ann. **203**, 11 (1880)
1·41541	21·186	21·298	21·556	21·776	0·370	0·590	„ loc. cit. 15
1·42249	25·683	25·814	26·129	26·385	0·446	0·702	„ loc. cit 19
1·41829	25·710	25·842	26·154	26·421	0·444	0·711	„ loc. cit. 20
1·42599	30·403	30·556	30·927	31·228	0·524	0·825	„ loc. cit. 24
1·43595	19·001	19·109	19·368	19·584	0·367	0·583	*Weegmann*, Z. f. ph. Chem. **2**, 231 (1888)
1·43629	18·985	19·093	19·356	19·573	0·371	0·588	*Haagen*, Pogg. Ann. **131**, 120 (1867)

Nr.	Substanz	Formel	M.G.	Siedepunkt	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β
97	Propylbromid	C_3H_7Br	123·0	70—71 (740)	20	1·3529	1·43142	1·43414	1·44064
98	Propylbromid	C_3H_7Br	123·0	70·7—71·2 (750)	20	1·3520	1·43128	1·43387	1·44055
99	*i*-Propylbromid	C_3H_7Br	123·0	59—59·5 (740)	20	1·3097	1·42230	1·42508	1·43165
100	*i*-Propylbromid	C_3H_7Br	123·0	59—59·5 (750)	20	1·2997	1·42136	1·42400	1·43067
101	Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	151·0	—	12·8	1·2214	1·4427	1·4450	1·4517
102	*i*-Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	151·0	118·8 (752·7)	20	1·2045	1·43856	1·44118*	1·44683
103	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187·9	—	13·5	2·1940	1·5383	1·5421	1·5526
104	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187·9	131·6 (769·8)	20	2·1775	1·53389	1·53806*	1·54811
105	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187·9	131·5	20	2·1768	1·53396	1·53789	1·54793
106	Amylenbromid	$C_5H_{10}Br_2$	229·9	—	15·0	1·6700	1·5060	1·5094	1·5178
107	Acetylendibromid	$C_2H_2Br_2$ $\overline{\mid}$	185·8	108	20	2·2289	1·53899	1·54367	1·55548
108	Vinyltribromid	$C_2H_3Br_3$	266·8	80	20	2·5790	1·58444	1·58902	1·60064
109	Tribromäthylen	C_2HBr_3 $\overline{\mid}$	264·8	63	20	2·6876	1·59431	1·59920	1·61358
110	Acetylentetrabromid	$C_2H_2Br_4$	345·7	104	20	2·8748	1·62244	1·62772	1·64130
	IX. Jodide.								
111	Methyljodid	CH_3J	141·9	43·7 (763·5)	20	2·2582	1·52434	1·52973*	1·54243
112	Äthyljodid	C_2H_5J	156·0	73 (762·0)	20	1·9305	1·50812	1·51307*	1·5244
113	Äthyljodid	C_2H_5J	156·0	—	20	1·9264	1·50738	1·51203	1·52356
114	*n*-Propyljodid	C_3H_7J	170·0	101·7 (740·9)	20	1·7427	1·50082	1·50508	1·51566
115	*n*-Butyljodid	C_4H_9J	184·0	130·4—131·4 (745·4)	20	1·6166	1·49601	1·50006	1·51005
116	*i*-Butyljodid	C_4H_9J	184·0	119·4—120·4 (745·4)	20	1·6056	1·49192	1·49597	1·50566
	X. Doppelbindung. Vgl. Nr. 6—11.								
117	Allylalkohol I	C_3H_6O $\overline{\mid}$	58·05	96—97 (743)	20	0·8540	1·41051	1·41345	1·42004
118	Allylalkohol II	C_3H_6O $\overline{\mid}$	58·05	96·4—97·4 (750·2)	20	0·8525	1·41019	1·41293	1·41986
119	Allylacetat	$C_5H_8O_2$ $\overline{\mid}$	100·1	103—104 (733·9)	20	5·9276	1·40205	1·40448	1·41059
120	Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$ $\overline{\mid}$	86·08	66—67 (742·9)	20	0·7651	1·38565	1·38810	1·39387
121	Allylaceton	$C_6H_{10}O$ $\overline{\mid}$	98·08	239—241 (759)	15·4	0·84702	1·41855	1·42125	1·42777
122	Butenyldimethylcarbinol	$C_7H_{14}O$ $\overline{\mid}$	114·1	142·5 (755)	16·2	0·83822	1·43192	1·43446	1·44082

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·44625	23·554	23·683	23·991	24·256	0·437	0·702	*Brühl*, Lieb. Ann. **203,** 13 (1880)
1·44598	23·563	23·686	24·003	24·259	0·440	0·696	„ „ „ „ „ „
1·43709	23·936	24.073	24·398	24·666	0·462	0·730	„ „ „ „ „ „
1·43616	24·017	24·149	24·481	24·752	0·464	0·735	„ „ „ „ „ „
1·4570	32·756	32·903	33·333	33·670	0·557	0·914	*Landolt* und *Möller*, Zeitschr. f. physik. Chemie **13,** 389 (1894)
1·45294	32·946	33·116	33·485	33·880	0·539	0·934	*Haagen*, loc. cit.
1·5611	26·801	26·957	27·390	27·737	0·589	0·936	*Landolt* und *Möller*, loc. cit.
1·55658	26·819	26·993	27·412	27·762	0·593	0·943	*Haagen*, loc. cit.
1·55624	26·830	26·994	27·413	27·757	0·583	0·927	*Weegmann*, loc. cit.
1·5240	40·900	41·132	41·702	42·121	0·802	1·221	*Landolt* und *Möller*, loc. cit.
1·56555	26·113	26·302	26·775	27·174	0·662	1·061	*Weegmann*, loc. cit.
1·61050	34·643	34·862	35·422	35·892	0·779	1·250	„ „ „
1·62548	33·447	33·670	34·321	34·854	0·874	1·407	„ „ „
1·65290	42·373	42·661	43·390	44·016	1·017	1·643	„ „ „
1·55387	19·237	19·402	19·789	20·135	0·552	0·898	*Haagen*, loc. cit. 120
1·53437	24·083	24·291	24·741	25·133	0·658	1·050	„ loc. cit. 121
—	24·114	24·300	24·759	—	0·645	—	*Lorenz*, Wied. Ann. **11,** 70 (1880)
1·52467	28·730	28·937	29·447	29·879	0·717	1·149	*Brühl*, loc. cit. 15
1·51844	33·250	33·479	34·045	34·515	0·795	1·265	„ loc. cit. 20
1·51398	33·243	33·475	34·028	34·499	0·785	1·256	„ loc. cit. 21
1·42556	16·860	16·966	17·203	17·401	0·343	0·541	*Brühl*, Lieb. Ann. **200,** 174 (1880)
1·42542	16·878	16·973	17·227	17·427	0·349	0·549	„ loc. cit.
1·41561	26·279	26·419	26·770	27·058	0·491	0·779	„ loc. cit. 179
1·39874	26·405	26·554	26·904	27·199	0·499	0·794	„ loc. cit. 177
1·43326	29·215	29·380	29·777	30·111	0·562	0·896	*Moosbrugger*, unveröff.
1·44622	35·302	35·482	35·933	36·316	0·631	1·014	„ „

Nr.	Substanz	Formel	M. G.	Siedepunkt	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β
123	Allylmethyl-propylcarbinol I	$C_8H_{16}O$ /=	128·1	—	20·4	0·8347	1·43536	1·43816	1·44417
124	Allylmethyl-propylcarbinol II	$C_8H_{16}O$ /=	128·1	—	19·8	0·8352	1·43562	1·43844	1·44447
125	Tetrahydrobenzol	C_6H_{10} /=	82·08	80—81 (718)	22·1	0·8081	1·44235	1·44507	1·45184
126	Valerylen I	C_5H_8 /=$_2$	68·06	43—47	20	0·6786	1·39763	1·40044	1·40726
127	Valerylen II	C_5H_8 /=$_2$	68·06	38—43	20	0·6636	1·38859	1·39126	1·39787
128	Diallyl I	C_6H_{10} /=$_2$	82·08	58—59 (744)	20	0·6880	1·39812	1·40102	1·40793
129	Diallyl II	C_6H_{10} /=$_2$	82·08	59·0—59·6 (744)	20	0·6892	1·39869	1·40164	1·40864
130	*d*-Limonen I	$C_{10}H_{16}$ /=$_2$	136·1	177·6—178·0 (761)	14·7	0·84680	1·47170	1·47489	1·48276
131	*d*-Limonen II	$C_{10}H_{16}$ /=$_2$	136·1	176	19·6	0·84246	1·46906	1·47271	1·48043
132	Sylvestren I	$C_{10}O_{16}$ /=$_2$	136·1	177·2—178·2 (767·5)	16·0	0·84924	1·47441	1·47779	1·48607
133	Sylvestren II	$C_{10}H_{16}$ /=$_2$	136·1	177—179 (769)	17·1	0·84980	1·47417	1·47745	1·48578
134	Sylvestren III	$C_{10}H_{16}$ /=$_2$	136·1	176—177·5 (764)	18·4	0·84766	1·47280	1·47619	1·48429
135	Diallylaceton	$C_9H_{14}O$ /=$_2$	138·1	72 (13)	20·9	0·85904	1·44322	1·44622	1·45363
136	Diallylessigsäure	$C_8H_{12}O_2$ /=$_2$	140·1	125 (14)	21·6	0·94736	1·44774	1·45083	1·45832
	XI. Dreifache Bindung.								
137	Propargylalkohol	C_3H_4O /≡	56·03	114—115 (762)	20	0·9715	1·42796	1·43064	1·43734
138	Propargylacetat	$C_5H_6O_2$ /≡	98·05	121—123	20	1·0052	1·41796	1·42047	1·42659
139	Propargyläthyläther	C_5H_8O /≡	84·06	82—84 (750)	20	0·8326	1·40152	1·40390	1·40964
140	Oenanthiliden	C_7H_{12} /≡	96·10	99	12·6	0·7384	1·4111	1·41356	1·41936
141	Oenanthiliden	C_7H_{12} /≡	96,10	110—112	20	0·7458	1·41822	1·42073	1·42690
142	Capryliden	C_8H_{14} /≡	110·1	124—125	12·5	0·7530	1·4183	1·42075	1·4272
143	Amylpropiolacetal	$C_{12}H_{22}O_2$ /≡	198·2	115—115·5 (14·5)	9·5	0·8858	1·43980	1·44210	1·4483
144	Hexylpropiolacetal	$C_{13}H_{24}O_2$ /≡	212·2	125—126 (13)	12·1	0·8808	1·4398	1·4424	1·4483
145	Diacetal	$C_{12}H_{22}O_4$ /≡	230·2	127—127·5 (13)	26	0·9529	1·4289	1·43276	1·4386

Homologe Reihen.

Die Ableitung der einzelnen Konstanten aus den homologen Reihen geschah durch Verwendung des von Brühl[1]) angegebenen Weges, den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 163 (1891).

n_γ	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α	Beobachter und Literatur
1·44926	40·077	40·300	40·780	41·184	0·703	1·107	*Kanonnikoff*, Journ. f. prakt. Ch. [2] **32**, 518 (1885)
1·44949	40·073	40·298	40·779	41·177	0·706	1·104	*Kanonnikoff*, loc. cit.
1·45743	26·894	27·037	27·393	27·685	0·499	0·791	*Brühl*, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 24 (1894)
1·41304	24·187	24·338	24·703	25·012	0·516	0·825	*Brühl*, Lieb. Ann. **200**, 182 (1889)
1·40325	24·234	24·382	24·746	25·042	0·512	0·808	„ „ „ „ „ „
1·41385	28·802	28·987	29·427	29·803	0·625	1·001	„ loc. cit. 184
1·41451	28·788	28·976	29·422	29·792	0·634	1·004	„ loc. cit.
1·48961	44·981	45·243	45·882	46·434	0·901	1·455	*Eisenlohr*
1·48705	44·996	45·296	45·928	46·468	0·932	1·472	„
1·49315	45·073	45·347	46·017	46·588	0·944	1·515	„
1·49285	45·022	45·290	45·964	46·533	0·942	1·511	„
1·49130	45·025	45·302	45·960	46·525	0 935	1·500	„
1·45989	42·638	42·888	43·503	44·022	0·865	1·384	*Moosbrugger*, unveröff.
1·46442	39·570	39·806	40·377	40·839	0·807	1·269	„ „
1·44277	14·837	14·918	15·120	15·283	0·283	0·446	*Brühl*, loc. cit. 192
1·43163	24·579	24·708	25·023	25·281	0·444	0·702	„ loc. cit. 193
1·41439	24·557	24·686	24·995	25·251	0·438	0·694	„ loc. cit. 193
1·42387	32·231	32·489	32·889	33·200	0·568	0·879	*Moureu*, Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 542 (1906)
1·43212	32·487	32·658	33·076	33·429	0·589	0·942	*Brühl*, Lieb. Ann. **235**, 9 (1886)
1·4309	36·871	37·060	37·557	37·841	0·686	0·970	*Moureu*, loc. cit.
1·45307	58·946	59·212	59·934	60·486	0·988	1·540	„ loc. cit. 550
1·4530	63·468	63·796	64·533	65·118	1·065	1·650	„ loc. cit. 557
1·4432	62·267	62·758	63·492	64·072	1·225	1·805	„ loc. cit. 552

man in der Formel $\frac{1}{2}n(n-1)$ zusammenfassen kann. Die Differenz des letzten und ersten oder vorletzten und zweiten Gliedes u. s. f. wird je mit der Zahl der in ihr enthaltenen Vielfachen des betreffenden

Intervalls multipliziert und die Summe aller so gewonnenen Glieder durch die Gesamtzahl der darin enthaltenen Intervalle geteilt. Ist die Durchführung in dieser Art nicht streng möglich, treffen z. B. in der Mitte zwei isomere Glieder zusammen, so wird in geeigneter Weise kombiniert.

Da die Tabelle alle Konstanten enthält, kann ich mich hier darauf beschränken, die Summe der Glieder nebst dem Dividend und die erhaltenen Konstanten anzugeben.

Einzelsummen der Glieder.

	Anzahl der Intervalle	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
11 Kohlenwasserstoffe	66	303·955	305·233	308·766	311·740	4·811	7·785
12 Aldehyde und Ketone	92	423·786	425·640	430·168	433·671	6·381	10·374
12 Säuren	74	339·745	341.415	344·967	348·826	5·282	8·563
12 Alkohole	81	373·746	375·381	379·478	382·848	5·732	9.089
12 Ester	190	871·996	875·068	884·665	892·251	13·269	21·155
Ges.-Summe	503	2312·628	2322·737	2348·044	2369·336	35·475	56·966

Werte für CH_2.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Kohlenwasserstoffe	4·6054	4·6247	4·6783	4·7233	0·07290	0·1180
Aldehyde u. Ketone	4·6064	4·6265	4·6757	4·7136	0·06936	0·1128
Säuren	4·5911	4·6137	4·6617	4·7139	0·07138	0·1157
Alkohole	4·6141	4·6343	4·6849	4·7265	0·07077	0·1122
Ester	4·5863	4·6056	4·6561	4·6961	0·06984	0·1113
Gesamt-Mittel	4·5977	4·6178	4·6681	4·7102	0·07053	0·1132

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten für CH_2 ist eine recht gute. Die grösste Schwankung für H_α z. B. beträgt nur $0·03 = 0·7\,\%$ (alte Berechnung 0·11). Die Dispersionen weisen naturgemäss etwas grössere prozentuale Schwankungen auf, doch ist auch hier das Resultat mit der grössten Schwankung für $H_\gamma - H_\alpha = 0·007$ als recht befriedigend anzusehen, ebenso wie das für die Dispersion $H_\beta - H_\alpha$.

Die Werte für CH_2 sind gegenüber den Brühl-Landoltschen Zahlen durchweg etwas grösser ausgefallen, was zum Teil in der Verwendung des genauen Molekulargewichts begründet sein kann.

Die weitere Ableitung der Atomrefraktionen geschah in der Weise, wie Landolt die Berechnung vorgeschlagen, und wie sie dann von Brühl in etwas erweiterter Form angewandt wurde.

Carbonylsauerstoff.

Durch Subtraktion des Wertes $n(CH_2)$ von den Refraktionen und Dispersionen der Aldehyde und Ketone $(CH_2)nO''$ wurde erhalten:

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe : 12	26·273	26·532	26·694	27·207	0·679	0·942
Wert für O''	**2·1894**	**2·2110**	**2·2470**	**2·2673**	**0·0566**	**0·0784**

Um ein Bild von der Übereinstimmung der einzelnen Werte untereinander zu geben[1]), wird es genügen, wenn bei jeder Gruppe der mittlere Fehler des Resultats $E = \pm\sqrt{\frac{S}{n(n-1)}}$ für die Zahlen der D-Linie, sowie für die Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ beigefügt wird.

Für den Carbonylsauerstoff betragen diese Zahlen:

$$E_D = \pm 0{\cdot}036. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}003.$$

Hydroxylsauerstoff.

Durch Subtraktion der Werte $(CH_2)_n O''$ von den Refraktionen und Dispersionen der Säuren $(CH_2)_n O'' O'$ wurden die Konstanten für den Hydroxylsauerstoff ermittelt.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe : 12	18·264	18·295	18·375	18·491	0·077	0·177
Wert für O'	**1·5220**	**1·5246**	**1·5313**	**1·5409**	**0·0064**	**0·0148**

$$E_D = \pm 0{\cdot}019. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}002.$$

Äthersauerstoff.

Bei Verwendung der in der Tabelle erstaufgeführten Estern $(CH_2)_n O'' O^{<}$ (Nr. 47—58), von deren Zahlenwerten die entsprechenden Werte $(CH_2)_n O''$ abgezogen wurden, ergaben sich für die Dispersionen schwankende, auch einige wenige unbrauchbare, weil negative Zahlen, so dass es tunlich erschien, hier zur Ableitung des Wertes für den Äthersauerstoff noch einige Äther (Nr. 63—66) und einige weitere Ester (Nr. 59—62) hinzuzuziehen. Von den Äthern $C_n H_{2n+2} O^{<}$ war der Wert für $(CH_2)_n + H_2$ (siehe später) abzuziehen.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe	32·787 : 20	32·853 : 20	32·970 : 20	32·224 : 20	0·184 : 15	0·331 : 17
Wert für $O^{<}$	**1·6394**	**1·6427**	**1·6485**	**1·6622**	**0·012**	**0·019**

$$E_D = \pm 0{\cdot}024. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}003.$$

Wasserstoff.

Die durch Subtraktion der Werte für $(CH_2)_n$ von den Refraktionen und Dispersionen der Paraffine (Nr. 1—5c) erhaltenen Zahlen für H_2

[1]) Nach den Beobachtungen dieser Arbeit zeigen Aldehyde und Ketone keinerlei optische Verschiedenheiten.

sind unter I angeführt, unter II die Konstanten, welche man durch Abziehen der Werte für $(CH_2)_n O'$ von den Daten der Alkohole $C_n H_{2n+2} O'$ erhält. In Anbetracht des Umstands, dass die erstere Ableitung als die direkte bedeutend weniger Fehlerquellen enthält, wurde als Konstante für den Wasserstoff H_2 das Mittel aus beiden genommen (III), trotzdem den 12 Alkoholen nur 7 Bestimmungen an Kohlenwasserstoffen gegenüberstehen.

Summe von	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
I H_2 aus den Paraffinen : 7	15·821	15·893	16·111	16·219	0·285	0·376
II H_2 aus den Alkoholen : 12	25·312	25·520	25·916	26·068	0·602	0·719
III Gesamtsumme	41·133	41·443	42·027	42·287	0·887	1·095

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
I H_2 aus den Paraffinen	2·2601	2·2704	2·3016	2·3170	0·0407	0·0536
II H_2 aus den Alkoholen	2·1093	2·1292	2·1597	2·1723	0·0502	0·0599
III H_2 im Mittel	2·1848	2·1998	2·2306	2·2447	0·0456	0·0568
IV H im Mittel	**1·0924**	**1·0999**	**1·1153**	**1·1224**	**0·0228**	**0·0289**

Für H_2 aus den Alkoholen:

$$E_D = \pm 0{\cdot}018. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}001,$$

für H_2 aus den Paraffinen:

$$E_D = \pm 0{\cdot}033. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}010.$$

Kohlenstoff.

Durch Subtraktion der Werte von H_2 von denen für CH_2 erhält man:

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Kohlenstoff	**2·4129**	**2·4180**	**2·4375**	**2·4655**	**0·0249**	**0·0564**

Halogene.

Schon Brühl hatte bei der Bestimmung der Konstanten für Chlor bemerkt, dass die aus den Säurechloriden abgeleiteten Werte stets höher waren, als solche aus andern Chlorverbindungen. Diese Tatsache fand sich nun wieder bestätigt, und es lag nahe, an eine Art von Konjugation zwischen dem Chloratom und der Carbonylgruppe zu denken und eine Analogie zu der Konjugation Stickstoff—Carbonylgruppe[1]).

[1]) Vgl. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **40, 902** (1907).

anzunehmen. So wird in dieser Arbeit zwischen den Werten dieser beiden Arten von Chlor unterschieden werden. Säurebromide und -jodide treten weit weniger hervor und sind auch nicht optisch untersucht, so dass für Brom und Jod nur je ein Wert festzustellen war.

Chlor in Chloriden.

Es wurden 24 Verbindungen zur Untersuchung herangezogen. Aus dem ursprünglichen Material mussten noch mehrere Allylderivate ausgeschieden werden, nachdem Versuche gezeigt hatten, dass diese Allylderivate nicht immer ganz leicht in unpolymerisiertem Zustande zu erhalten sind.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$
Summe : 24	142·401	143·215	144·992	146·419	2·572	4·031
Cl	**5·9333**	**5·9673**	**6·0425**	**6·1008**	**0·1072**	**0·1680**

$$E_D = \pm 0{\cdot}044. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}004.$$

Chlor in Säurechloriden.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$
Summe : 5	31·548	31·679	32·149	32·542	0·653	1·015
Cl'	**6·3096**	**6·3358**	**6·4298**	**6·5084**	**0·1306**	**0·2030**

$$E_D = \pm 0{\cdot}047. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}002.$$

Die Unterscheidung zwischen den beiden Arten von Chlor erfordert eine Schreibweise, welche die beiden Arten auseinander hält. *Cl'* bedeutet hier also Chlor in Säurechloriden[1]).

Brom.

Es standen 16 Bromverbindungen zur Verfügung, von denen bei zweien, ebenso wie oben beim Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, der Brechungsindex für den Strahl *D* interpoliert in Rechnung gesetzt wurde.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$
Summe : 16	140·840	141·841	143·982	146·433	3·377	5·441
Br	**8·8025**	**8·8651**	**8·9989**	**9·1521**	**0·2111**	**0·3401**

$$E_D = \pm 0{\cdot}038. \quad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}004.$$

[1]) Als ein durch konjugierte Stellung hervorgerufener Spezialwert werden diese Konstanten nicht in der Zusammenstellung aufgeführt.

Jod.

Das Material zur Ableitung der Atomrefraktionen und -dispersionen ist ein recht geringes, 6 Verbindungen, von welchen für eine n_D durch Interpolation nach Cauchy ermittelt war, und für eine weitere der Brechungsexponent für H_γ nicht abgelesen worden ist. Die Knappheit des Materials sprach dafür, auch diese Bestimmungen mit zu verwenden.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe	82·539 : 6	83·399 : 6	85·346 : 6	72·604 : 5	2.889 : 6	3·875 : 5
J	**13·7565**	**13·8998**	**14·2243**	**14·5208**	**0·4815**	**0·7750**

$$E_D = \pm 0{\cdot}045. \qquad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}005.$$

Äthylenbindung.

Wie schon betont, musste das Material zur Ableitung der Äthylenbindung stark gesichtet werden. Gegenüber der Brühlschen Ableitung musste neben den Verbindungen, welche eine Konjugation enthalten, noch eine Reihe von Bestimmungen, angestellt an Allylderivaten, ausgeschaltet werden, welche einen sehr viel zu niedrigen Wert für die Äthylenbindung berechnen liessen. Es blieben 26 Körper, für welche die optischen Daten für alle vier Linien vorlagen, und welche ziemlich gut übereinstimmende Resultate lieferten.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe : 26	43·828	45·056	47·411	49·228	3·580	5·206
$\ulcorner$	**1·6857**	**1·7329**	**1·8235**	**1·8934**	**0·1377**	**0·2003**

$$E_D = \pm 0{\cdot}018. \qquad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}005.$$

Dreifache Kohlenstoffbindung.

Das Brühlsche Material zur Ableitung der dreifachen Bindung hatte nur aus vier Körpern bestanden. Seither veröffentlichte Moureu[1]) neue Konstanten für die Acetylenbindung, abgeleitet aus seinen Beobachtungen an 30 Körpern, von denen fünf in Lösung untersucht worden waren. Betrachtet man diese Körper näher, so zeigt sich, dass weitaus der grösste Teil von ihnen irgend eine Art von Konjugation enthält, wobei die benachbarte Stellung eines Stickstoffatoms zu einer doppelten oder dreifachen Bindung auch als eine solche aufgefasst sein

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 536 (1906).

soll, da sie ebenfalls exaltierte Werte liefert. So kommt es, dass nur fünf der Moureuschen Körper hier berücksichtigt wurden, wozu noch vier von Brühl kamen. Dabei musste die Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$ bei dem Capryliden, sowie beide Dispersionen bei dem Diacetal unberücksichtigt bleiben, da beide sicherlich auf falschen Beobachtungen beruhen. Trotzdem waren die zusammengestellten Werte recht schwankend, so dass auch die hier gegebenen Konstanten für die Acetylenbindung nicht anders als Annäherungswerte bezeichnet werden können.

	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Summe	20·952 : 9	21·595 : 9	22·558 : 9	22·844 : 9	1·114 : 8	1·198 : 7
⫢	**2·3280**	**2·3983**	**2·5064**	**2·5382**	**0·1393**	**0·1714**

$$E_D = \pm 0{\cdot}121. \qquad E_{H_\gamma - H_\alpha} = \pm 0{\cdot}056.$$

Tabelle der Atomrefraktionen.

		H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Gruppe CH_2	CH_2	4·598	4·618	4·668	4·710	0·071	0·113
Kohlenstoff	C	2·413	2·418	2·438	2·466	0·025	0·056
Wasserstoff	H	1·092	1·100	1·115	1·122	0·023	0·029
Carbonylsauerstoff	O''	2·189	2·211	2·247	2·267	0·057	0·078
Äthersauerstoff	$O<$	1·639	1·643	1·649	1·662	0·012	0·019
Hydroxylsauerstoff	O'	1·522	1·525	1·531	1·541	0·006	0·015
Chlor	Cl	5·933	5·967	6·043	6·101	0·107	0·168
Brom	Br	8·803	8·865	8·999	9·152	0·211	0·340
Jod	J	13·757	13·900	14·224	14·521	0·482	0·775
Äthylenbindung	⫽	1·686	1·733	1·824	1·893	0·138	0·200
Acetylenbindung	⫢	2·328	2·398	2·506	2·538	0·139	0·171

Vergleichen wir hiermit die bisher gebrauchten Brühl-Conradischen Konstanten (vgl. die folgende Tabelle), so finden wir hier einmal bei einigen Reihen nicht das verlangte stetige Ansteigen von H_α nach H_γ, wenn auch schon im allgemeinen sowohl der Grundwert für CH_2 wie die einzelnen Konstanten nach beiden Berechnungen ziemlich gut übereinstimmen. Nur das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff hat sich beträchtlich geändert.

Am wenigsten schwanken die Werte beider Bestimmungen für den Strahl D untereinander, da die willkürlich von Conradi getroffene Auswahl aus dem Brühlschen Material sich zufällig nur auf einwandfreie Körper (vgl. S. 585) erstreckte.

	H_α	D	$H_\gamma - H_\alpha$
CH_2	4·570	4·603	0·110
C	2·365	2·501	0·039
H	1·103	1·051	0·036
O''	2·328	2·287	0·086
$O^<$	1·655	1·683	0·012
O'	1·506	1·521	0·019
Cl	6·014	5·998	0·176
$\vert=$	1·836	1·707	0·23

Demnach werden auch die nach der alten und neuen Zusammenstellung berechneten Werte der Molekularrefraktionen und -dispersionen im grossen und ganzen nicht stark voneinander abweichen, wenn es sich nicht gerade um aromatische Verbindungen handelt, bei denen sich das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff besonders stark ausdrückt. In nicht-aromatischen Verbindungen liegt ja angenähert das Verhältnis $\frac{C}{H_2} = \frac{1}{2}$ vor, es tritt der sozusagen gleichgebliebene Wert für den Ausdruck CH_2 in Rechnung.

Dagegen werden sich auch die Exaltationen in konjugierten aromatischen Verbindungen anders und deutlicher in Ausdruck bringen, und von solchen nunmehr auch quantitativ[1]) untersuchten Grössen soll das letzte Beispiel, das Styrol, ein Bild geben.

Limonen, $C_{10}H_{16}\vert=_2$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:						
Eisenlohr[2])	44·98	45·24	45·88	46·43	0·90	1·45
Berechnet:						
neue Konstanten	44·98	45·25	45·87	46·40	0·89	1·43
alte Konstanten	44·97	45·24	—	45·90	—	1·43

Diallylessigsäure, $C_8H_{12}O''O'\vert=_2$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:						
Moosbrugger[3])	39·57	39·81	40·38	40·84	0·81	1·27
Berechnet:						
neue Konstanten	39·50	39·74	40·31	40·79	0·82	1·29
alte Konstanten	39·66	39·84	—	40·58	—	1·31

[1]) Auwers u. Eisenlohr, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806 (1910); Journ. f. pr. Chem. (2) **82**, 65 (1910).

[2]) Vgl. Tabelle Nr. 130.

[3]) Vgl. Tabelle Nr. 136.

Benzol, $C_6H_6/\overline{=}_3$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:						
Brühl[1])	25·99	26·19	26·67	27·16	0·68	1·17
Weegmann[2])	25·96	26·18	26·70	27·15	0·74	1·19
Berechnet:						
neue Konstanten	26·09	26·30	26·76	27·21	0·70	1·10
alte Konstanten	26·32	26·43	—	26·84	—	1·14

Styrol $C_8H_8/\overline{=}_4$.

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden:			
Auwers u. *Eisenlohr*, loc. cit. 84	35·93	36·25	2·14
Berechnet:			
neue Konstanten	34·79	35·08	1·48
alte Konstanten	35·09	35·24	1·52
Neue Werte:			
EM	+ 1·14	+ 1·17	+ 0·66 = 45 %
EΣ	+ 1·09	+ 1·12	+ 0·64 = 45 %
Alte Werte:			
EM	+ 0·84	+ 1·01	+ 0·62 = 41 %
EΣ	+ 0·82	+ 0·97	+ 0·59 = 41 %

In Anbetracht des Umstandes, dass man mehr und mehr darauf kommt, aus quantitativ betrachteten Exaltationen Schlüsse auf die Konstitution eines Körpers zu ziehen, und somit möglichst genauer Konstanten bedarf, glaube ich folgern zu dürfen, dass diese Neuberechnung gegenüber den ältern Konstanten doch so viele Vorzüge besitzt, dass es sich lohnt, diese neuen Werte einzuführen.

Eine zweite, folgende Abhandlung wird sich mit den Atomrefraktionen des Stickstoffs und des Schwefels zu beschäftigen haben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 408 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 229 (1888).

Kritische Erscheinungen in Lösungen unter dem Kardioid-Ultramikroskop.

Von

W. v. Lepkowski.

(Eingegangen am 5. 11. 10.)

Im letzten Jahrzehnte haben sich die Kenntnisse über die Eigenschaften der kritischen binären Lösungen so sehr angereichert[1]), dass man auf Grund der theoretischen Betrachtungen mit grosser Sicherheit die bekannte Opaleszenz der kritischen Gemische auf ihre räumliche Diskontinuität zurückführen kann[2]). Die auf den ersten Blick sich ergebende Erklärung der Opaleszenz durch die Annahme der Bildung von Tröpfchen im kritischen Gebiete wurde zuerst auf Grund der Regel von Lord Kelvin[3]) und der ähnlichen von Warburg[4]) über das Wachsen der grössern Tropfen auf Kosten der kleinern verworfen[5]).

Später aber hat wieder die eingehende Untersuchung der kritischen und parallel die der kolloiden Lösungen mancherlei Tatsachen zugunsten der Annahme feiner Tröpfchen erbracht. Es kommen gegenwärtig hauptsächlich zwei Hypothesen über das Wesen der kritischen Trübungen in Betracht:

Die eine, von Donnan[6]) herrührende, nimmt an, dass die Oberflächenspannung im kritischen Punkte zwar für ebene Flächen ver-

[1]) Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 433—492 (1898). Friedländer, ebenda **38**, 385—440 (1901). D. Konowaloff, Drud. Ann. **10**, 360—392 (1903); **12**, 1160—1164 (1903); Journ. Chim. Phys. **5**, 8—14 (1907). G. Antonoff, Journ. Chim. Phys. **5**, 364—371, 372—385 (1907). D. E. Tsakalotos, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 32—38 (1910). A. Schükarew, ebenda **71**, 90—108 (1910). Vgl. auch ternäre kritische Lösungen: J. Timmermans, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 129—213 (1907). V. Rothmund, ebenda **63**, 54—82 (1908). Schükarew, loc. cit.

[2]) G. Donnan, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 48 (1899); **46**, 197—212 (1903). Smoluchowski, Drud. Ann. **25**, 205 (1908); V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 76 (1908).

[3]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **7**, 63 (1870).

[4]) Wied. Ann. **28**, 394 (1886).

[5]) V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 447 (1898); Friedländer, loc. cit.

[6]) Chem. News **20**, 139 (1904).

schwindet, aber für kleine Krümmungsradien noch einen endlichen Wert behalten kann. Die räumliche Diskontinuität ist nach dieser Auffassung auf die Anwesenheit sehr kleiner Tröpfchen zurückzuführen. Ihr schliesst sich im wesentlichen Rothmund[1]) an.

Gegen die Donnansche Hypothese spricht sich M. v. Smoluchowski[2]) aus, der seinerseits die kritischen Trübungen zurückführt auf die Ausbildung vorübergehender diffuser Anhäufungen von Molekülen, deren Zustandekommen aus der kinetischen Theorie gefolgert werden kann.

Die nachfolgend mitgeteilten Versuche sprechen zugunsten der Annahme von kleinen Tröpfchen, wenn sie auch nicht die Beteiligung der Häufungen von Molekülen im Sinne von v. Smoluchowski an dem Zustandekommen der kritischen Opaleszenz (namentlich bei höhern Temperaturen) ausschliessen.

Im Anschluss an die früher von mir auf Veranlassung von Prof. Konowaloff ausgeführten Messungen über die freie Energie der Lösungen und speziell der kritischen Lösungen[3]) beabsichtigte ich, die opaleszierenden kritischen Lösungen im Ultramikroskop zu untersuchen. Als ich mich in dieser Angelegenheit an Herrn Prof. R. Zsigmondy wandte, zeigte er sein lebhaftes Interesse dafür und stellte mir liebenswürdig alle seine wertvollen Apparate zur Verfügung. Ich erlaube mir auch an dieser Stelle Herrn Prof. Zsigmondy meinen besten Dank für seine grosse Liebenswürdigkeit auszusprechen.

Als am besten geeignetes Paar teilweise mischbarer Flüssigkeiten mit einer im Arbeitszimmer leicht erreichbaren kritischen Temperatur dienten Amylen (Trimethyläthylen) und Anilin. Ihr kritischer Punkt liegt bei 14·5 bis 14·2°[4]) und bei etwa 46 Mol-% Anilin. Die beiden Stoffe waren von Kahlbaum bezogen und auf üblichem Wege gereinigt, getrocknet und je zweimal umdestilliert.

Zur Untersuchung diente das neue „Kardioid"-Ultramikroskop von H. Siedentopf[5]). Die dem Kardioid-Ultramikroskop eigentümliche Quarzglaskammer wurde sorgfältig gereinigt, in einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgekocht, mit absolutem Alkohol gespült und in der Flamme des Teclubrenners ausgeglüht. Nach dem Abkühlen wurde die Kammer mit der bis auf 15° abgekühlten Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 76 (1908).

[2]) Drud. Ann. **25**, 205 (1908).

[3]) Teilweise veröffentlicht von D. Konowaloff im Journ. Chim. Phys. **5**, 14 (1907).

[4]) C. Konowaloff, Drud. Ann. **10**, 364 (1903); Tsakalotos, loc. cit. 35.

[5]) Verh. d. d. phys. Ges. **12**, 6—47 (1910).

gefüllt und möglichst schnell mit dem Deckglas aus Quarz bedeckt[1]). Diese Massnahmen waren notwendig, um eine Konzentrationsänderung durch Verdunsten des flüchtigen Amylens zu vermeiden. Das Deckglas wurde in der üblichen Weise befestigt. Die so mit der Lösung gefüllte Kammer wurde auf den Mikroskoptisch aufgelegt und in Bogen- oder Sonnenlicht betrachtet. Es wurde etwa 1000fache Vergrösserung benutzt. Das Einstellen des Mikroskops auf die Flüssigkeit bot ihrer Durchsichtigkeit wegen gewisse Schwierigkeiten. Die Raumtemperatur betrug etwa 20°. Um sich also der kritischen Temperatur der Lösung zu nähern, wurde neben der Kammer auf den Mikroskoptisch eine Eisblase mit Eis in der Weise aufgelegt, dass sie auch das Mikroskop ringsherum umfasste.

Bei einer Temperatur weit oberhalb der kritischen erkennt man ein graues Feld mit einem hellern Kreis in der Mitte[2]). Je mehr sich das Mikroskop mit der zu untersuchenden Lösung abkühlte, desto stärker hellte sich der zentrische Kreis auf. Dieses blieb bis zu einer gewissen Temperatur, die leider nicht festgestellt werden konnte. In einem gewissen Moment (bei einer Temperatur nicht weit von der kritischen) erscheint das helle Gesichtsfeld nicht mehr als eine ruhige homogene Fläche, sondern als eine schon lebhaft bewegte Masse, in der jedoch noch keine getrennten Partikel zu sehen sind. Dieses Flimmern wird von ausserordentlich kleinen und zahlreichen Teilchen der Flüssigkeit hervorgerufen, die selbst noch nicht zu sehen sind. Das Flimmern wird deutlicher, wenn das System tiefer gekühlt wird; man erkennt, wie die Submikronen, die wieder durch keine scharfen Konturen abgegrenzt sind, mit kolossaler Geschwindigkeit sich bewegen und gegenseitig stossen. Es entsteht eine Art feiner Strömungen, die ihre Richtung rasch und ständig ändern. (Die Bewegung der Teilchen ist ganz anders geartet und viel lebhafter, als die der Gold- und Silberteilchen in Hydrosolen dieser Substanzen.)

Plötzlich treten verhältnismässig grosse Tröpfchen hervor. Es ist die kritische Temperatur und die Entmischung (Milchtrübe) erreicht. Je nach dem Gang der Kühlung traten mit einem Male entweder einzelne Tröpfchen hervor, so dass man sie beim Entstehen zählen konnte, oder mehrere zusammen, als ein Konglomerat von Tröpfchen, die, wenn die Temperatur noch tiefer fiel, sich zu grössern vereinigten.

---

[1]) Bei allen diesen Operationen war mir Herr Bachmann behilflich, dem ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

[2]) Ähnliches hat Füchtbauer bei der ultramikroskopischen Untersuchung einer kritischen Lösung beobachtet [Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 552 (1904)].

Wenn man zufällig den Blick auf die Stelle gerichtet hatte, wo sich der einzelne Tropfen bildete, konnte man eine stärkere örtliche Zickzackbewegung der Flüssigkeit bemerken — wohl auf Vereinigung der einzelnen Submikronen zurückzuführen. In den Tröpfchen selbst wurde zuweilen auch eine Zeitlang eine Flimmerbewegung beobachtet, und die Trennungsflächen zwischen beiden Phasen traten mit der Kühlung allmählich schärfer hervor, bis die Tröpfchen als blendend leuchtende Kreise erschienen, was auf die Zunahme der Differenz der Brechungskoeffizienten bei der Verschiebung der Konzentrationen der flüssigen Phasen zurückzuführen ist[1]).

Wenn man jetzt das System, in dem die Spaltung der ursprünglich homogenen Lösung vor sich gegangen ist, sich erwärmen lässt, indem man das Eis vom Mikroskop fortnimmt, vollzieht sich die Erscheinung im entgegengesetzten Sinne: es erfolgt gegenseitige Auflösung der abgeschiedenen Phasen. Man sieht ausserordentlich interessante Erscheinungen, wie die Teilchen aus der Oberfläche der gebildeten kleinen Tröpfchen in das sie umgebende Medium geschleudert werden, wie sie mit grosser Kraft fortgerissen werden, so dass der Tropfen seine glatte Form verliert; seine Oberfläche bekommt kolossale Beweglichkeit, die wegen des dabei auftretenden eigentümlichen Flimmerns an die Bewegungen eines Tropfens auf der glühenden Metallplatte erinnert. Je langsamer die Erwärmung fortschreitet, desto langsamer und deutlicher kann man die Erscheinungen beobachten. Während des beschriebenen Prozesses werden die Tropfen immer kleiner, dann bleibt von ihnen nur ein Punkt übrig, der schliesslich auch verschwindet. Hier muss man die latente Auflösungswärme in Betracht ziehen [siehe meine Untersuchungen[2])], die die Auflösungsfläche auf konstanter Temperatur erhält und die Allmählichkeit des Vorgangs bedingt.

Sobald die Tröpfchen verschwunden sind, und das deutlich zweiphasige System sich wieder zu einer flüssigen Schicht vereinigt hat, treten wieder die oben beschriebenen Flimmerbewegungen der Submikronen in der ganzen Lösung auf. Sie werden mit der Erhöhung der Temperatur immer feiner und sind deshalb schwerer zu erkennen, bis sie schliesslich der Beobachtung sich entziehen.

Mit der Zeit verdunstet etwas Amylen aus der Objektkammer; infolgedessen wird die Flüssigkeit immer anilinreicher, und dementsprechend

[1]) Nach Friedländer ist der Unterschied der Brechungsexponenten beider Phasen im kritischen Punkte gleich Null. Augenscheinlich trifft dieses für die Submikronen nicht zu.

[2]) D. Konowaloff, Journ. Chim. Phys. 5, 14 (1907).

muss das System, um das Entmischen hervorzurufen, bis zu tiefern Temperaturen abgekühlt werden.

Die Spaltung anilinreicherer Lösungen vollzieht sich unter Bildung zweier, in der Konzentration stärker voneinander unterschiedener Schichten. Der Unterschied ihrer Brechungsindices wird deswegen auch grösser, und infolgedessen werden die Flimmerbewegungen der neuen Submikronen, wie bei der Bildung, so auch beim Verschwinden der Schichten noch deutlicher. Bei längerm Stehen unterhalb der Entmischungstemperatur vereinigen sich die kleinern Tropfen zu grössern Gebilden, wodurch eine Ungleichmässigkeit der Verteilung der beiden Komponenten im Gesichtsfelde zustande kommt. Bei einem gewöhnlichen Auflösungsvorgange zweier Schichten würden, wenn keine andern Vorgänge dazwischen kommen, Diffusionsströmungen, ebenso Konvektionsströme als eine Art von Schlieren zu erwarten sein. In der Tat sind hier keine Schlieren zu sehen. In diesem Falle vollzieht sich das Auflösen in anderer Weise, als der vorher beschriebene Auflösungsvorgang bei kleinen Tröpfchen: Der Tropfen verliert allmählich unter lebhafter Bewegung seine äussern Konturen als definiertes heterogenes Gebiet; an seiner Stelle, ebenso wie in dem umgebenden Medium, sind wieder nur Flimmerströme und Bewegungen der Submikronen zu sehen. Auch in diesem Falle erscheint das Gesichtsfeld bei höhern Temperaturen als ein homogenes. Diese Erscheinungen treten desto deutlicher auf, je grösser der Unterschied der Konzentrationen in den koexistierenden flüssigen Phasen ist..

Einen Beweis dafür, dass in solchen kritischen Lösungen die Diffusion eine sehr kleine Geschwindigkeit besitzt, wie das D. Konowaloff[1]) ausgesprochen hat, kann man im folgenden erblicken: wenn ein grösserer Tropfen bei der Erwärmung schon verschwunden ist, und ebenso das Flimmern nicht mehr zu sehen ist, tritt er, unter vorhergehendem Flimmern, bei der Abkühlung genau auf demselben Platz auf und sogar mit denselben Konturen wie früher. Diese Erscheinung tritt selbst bei wiederholtem Erwärmen und Kühlen immer wieder auf. Das bedeutet also, dass der Konzentrationsausgleich der Lösung in dem Gebiet, wo sich ein grosser Tropfen befunden hat, durch das Erwärmen und das vollständige Verschwinden des Tropfens nicht zustande gekommen ist.

Ebenso kann man auf diesem Wege die Änderung der Oberflächenspannung der Trennungsflächen zwischen den koexistierenden flüssigen

[1]) Drud. Ann. **10**, 380 (1903).

Phasen verfolgen. Es vereinigen sich nämlich zwei Tröpfchen von derselben Phase leicht in einen, wenn die Temperatur fällt (die Oberflächenspannung hat einen gewissen positiven Wert). Es wurde jedoch auch folgender Fall beobachtet: Zwei grössere Tropfen waren in Vereinigung begriffen, als der Mischungsprozess und die dasselbe begleitenden Flimmerbewegungen begannen. Sie verschwanden bei höhern Temperaturen, um bei nochmaligem Abkühlen wieder zu erscheinen, und zwar in demselben Stadium der Vereinigung wie früher, also sind die zwei sich vereinigenden Tröpfchen bei höherer Temperatur anscheinend in der Zwischenphase der Vereinigung[1]) geblieben, oder, anders gesagt: es hat sich die relative Verteilung der beiden Substanzen bei dem Prozess des Verschwindens der Tropfen, wie ihres Wiedererscheinens nicht wesentlich geändert, trotz der lebhaften Flimmerbewegung, die mit einem Zerfall der Oberflächenschichten in Submikronen, also mit einer Vergrösserung der Oberfläche verknüpft war.

Die dabei notwendig eintretende Konzentrationsänderung scheint sich entweder nur auf die der ursprünglichen Tropfenoberfläche unmittelbar benachbarten Schichten zu erstrecken, oder es hat sich — wenn sie in tiefere Schichten eingedrungen sein sollte — während des Abkühlens noch vor dem Erscheinen der Tropfen die ursprüngliche Verteilung wieder ausgebildet. Erst bei der nochmals erreichten tiefen Temperatur nach dem Entstehen einer Trennungsfläche wird die vollständige Vereinigung der beiden Tropfen erreicht. Es ist durch die beschriebenen Erscheinungen kritischer Lösungen von Anilin + Amylen die Inhomogenität im kritischen opaleszierenden Gebiet wenigstens in der Nähe der Entmischungskurve bewiesen.

Die Ultramikronen der kritischen Lösungen haben, soweit sich bis jetzt beurteilen lässt, bei jeder Temperatur bestimmte Dimensionen, und je höher die Temperatur ist, desto kleiner sind die Teilchen, bis sie als Amikronen schliesslich nicht mehr zu sehen sind.

Die zuerst von Konowaloff aufgestellte Analogie der kritischen Lösungen mit den kolloidalen wird nochmals bestätigt durch die Anwesenheit der sichtbaren heterogenen Phasen. Die Submikronen als heterogene Phasen machen vollständig klar die eigentümlichen konstanten Dampfdruckkurven von Konowaloff[2]) und den grossen Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit für die kritischen Lösungen von

[1]) Nach G. Stutonoff (loc. cit.) hat die Oberflächenspannung während des Auflösungsprozesses den Wert 0.

[2]) Drud. Ann. **10**, 378 (1903).

Friedländer[1]) und Rothmund[2]). Die kritischen Lösungen unterscheiden sich von den kolloidalen Lösungen durch die Stabilität der dispersen Phase, für deren Ausfällung wir kein Mittel in der Hand haben (es fehlt die elektrische Doppelschicht).

Es ist zu erwarten, dass die eingehende ultramikroskopische Untersuchung des Verhaltens kritischer Lösungen noch mancherlei für die Theorie derselben wichtige Aufschlüsse bringen wird; die Untersuchungen mit dem Kardioid-Ultramikroskop an andern Substanzpaaren, wie auch solche mit dem Ultramikroskop nach Siedentopf und Zsigmondy, werden daher weiter fortgesetzt.

[1]) Loc. cit., 399—412.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 65—72 (1908).

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.
August 1910.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. III.

III. Zusammenhang zwischen Dichte und magnetischer Drehung der Polarisationsebene von binären Mischungen.

Von

F. Schwers.

(Eingegangen am 8. 11. 10.)

Kürzlich habe ich gezeigt[1], dass die Eigenschaften der binären Gemische sich niemals genau aus den Eigenschaften ihrer Komponenten berechnen lassen.

Ferner zeigte ich, dass die Refraktionskonstante A, d. h. das Verhältnis zwischen den Abweichungen der Dichte und denjenigen der Brechung gegenüber den theoretischen Werten, für ein bestimmtes Gemisch unveränderlich ist bei allen Konzentrationen; die Refraktionskonstante ist aber verschieden je nach der Natur der gemischten Substanzen und ist für jedes binäre System eine charakteristische Grösse.

Die von Faraday[2] entdeckte, merkwürdige Eigenschaft der Körper, unter dem Einfluss eines magnetischen Feldes die Polarisationsebene zu drehen, ist namentlich von W. H. Perkin sen. studiert worden. Aus seinen gesamten Werken, die seit 1882 im Journ. of the chem. Society erschienen sind, und die sowohl anorganische wie organische Flüssigkeiten umfassen, geht hervor, dass die molekulare Drehung der Polarisationsebene im allgemeinen als eine additive Eigenschaft angesehen werden kann, wie es der Fall ist für das molekulare Brechungsvermögen.

Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob die magnetische Drehung von binären Gemischen nicht ebenfalls Abweichungen aufwies, die sich in einem bestimmten Verhältnis zu den Dichteabweichungen verhielten. Diese Vermutung ist völlig bestätigt worden, wie die folgenden Zeilen zeigen werden. Zwar habe ich als Beleg nur die schon in der Literatur vorhandenen — leider ziemlich spärlichen — Quellen benutzen können; eine Ergänzung der Versuchsdaten gedenke ich recht bald selbst vorzunehmen. Daher bildet diese Notiz nur eine vorläufige Mitteilung.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 357 (1910).

[2] Ann. Chim. Phys. (3) **17** (1845).

Ausserdem will ich gleich hier bemerken, dass die Bestimmung der magnetischen Drehung mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, und dass man nur in sehr günstigen Fällen eine derartige Übereinstimmung erwarten kann, wie sie bei den Brechungsbestimmungen ziemlich leicht zu erzielen ist.

Schwefelsäure + Wasser.

Dieses binäre Gemisch wurde von Perkin[1]) in den verschiedensten Mischungsverhältnissen untersucht.

Die theoretische Dichte berechnete ich wie zuvor mittels der Formel $d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$ oder $d_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}$, und das Verhältnis $\frac{d - d_v}{d}$ ergibt die Volumkontraktion C_v.

Für die Rotation habe ich die direkt von Perkin beobachteten (und auf Wasser = 1) reduzierten Werte der „spezifischen Rotation" benutzt und nicht etwa die daraus berechneten Werte für die Molekularrotation MR. — Wie für Dichte und Brechungsindex berechne ich die theoretische Rotation durch die Formel $r_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{r_1} + \frac{p_2}{r_2}}$, und das Verhältnis $\frac{r - r_v}{r}$ ergibt in Prozenten die „Kontraktion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene" C_r, für jedes Gemisch.

$H_2SO_4 + H_2O$.

% Säure	% Wasser	d 15°/15°	d_v	$d_v : d$	C_v
100·000	0·000	1·83840	1·83840	1·00000	0·000
96·598	3·402	1·84264	1·78568	0·96909	3·091
93·663	6·337	1·83617	1·74566	0·95071	4·929
84·349	15·651	1·77753	1·62514	0·91427	8·573
72·998	27·002	1·65021	1·49905	0·90840	9·160
64·413	35·587	1·55074	1·41595	0·91308	8·692
57·938	42·062	1·47966	1·35911	0·91853	8·147
47·407	52·593	1·37413	1·27583	0·92847	7·153
35·165	64·835	1·26529	1·19100	0·94129	5·871
28·005	71·995	1·20620	1·14642	0·95044	4·956
18·921	81·079	1·13464	1·09445	0·96458	3·542
14·019	85·981	1·09785	1·06830	0·97308	2·692
11·154	88·846	1·07706	1·05359	0·97821	2·179
9·179	90·821	1·06305	1·04369	0·98179	1·821
0·000	100·000	1·00000	1·00000	1·00000	0·000

[1]) Journ. of chem. Soc., Tr. 57, 1893.

Den Quotient zwischen Dichte- und Rotationskontraktion, $\frac{C_v}{C_r}$, nenne ich „Rotationskonstante“ und bezeichne sie mit dem Buchstaben Z.

Die Z-Werte für Schwefelsäure-Wassergemische sind von derselben Grössenordnung; zwar beobachtet man eine regelmässige Abnahme mit steigender Verdünnung. Da ich in meiner ersten Mitteilung gezeigt habe, dass der A-Wert nicht konstant ist für dissociierte Stoffe, sondern regelmässig zunimmt, so wäre es richtiger gewesen, mit dem Beispiel eines nicht dissociierten Gemisches zu beginnen. Aber alle Mischungen, für welche ich bis jetzt Daten bei verschiedenen Konzentrationen besitze, sind Säuren, d. h., dass sie alle in wässeriger Lösung hydrolysiert sind.

$H_2SO_4 + H_2O$.

% Säure	% Wasser	r 15°	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100·000	0·000	0·7762[1])	0·77620	1·00000	0·000	—
96·598	3·402	0·8104	0·78215	0·96514	3·486	0·887
93·663	6·337	0·8298	0·78736	0·94888	5·112	0·964
84·349	15·651	0·8824	0·80438	0·91158	8·842	0·970
72·998	27·002	0·9134	0·82612	0·90444	9·556	0·959
64·413	35·587	0·9305	0·84337	0·90636	9·364	0·928
57·938	42·062	0·9432	0·85686	0·90846	9·154	0·890
47·407	52·593	0·9599	0·87975	0·91650	8·350	0·857
35·165	64·835	0·9799	0·90794	0·92656	7·344	0·800
28·005	71·995	0·9887	0·92527	0·93584	6·416	0·772
18·921	81·079	0·9955	0·94827	0·95256	4·744	0·747
14·019	85·981	0·9977	0·96115	0·96336	3·664	0·735
11·154	88·846	0·9994	0·96884	0·96962	3·038	0·717
9·179	90·821	0·9999	0·97421	0·97431	2·569	0·709
0·000	100·000	1·0000	1·00000	1·00000	0·000	—

Trotzdem kann man schon annehmen, ohne grosse Gefahr, sich zu täuschen, dass bei nicht dissociierten Gemischen die Rotationskonstante Z sich keineswegs mit der Verdünnung ändert.

Was ich hier vor allen Dingen betonen möchte, ist, dass bei den ionisierten H_2SO_4-Gemischen eine Verminderung der Rotationskonstante Z mit der Verdünnung stattfindet; die Refraktionskonstante steigt dagegen mit diesem Faktor. In der vierten Mitteilung komme ich auf das theoretische Interesse dieser Tatsache zurück.

---

[1]) Jede für r angegebene Zahl ist der mittlere Wert von wenigstens 100 Beobachtungen (in gewissen Fällen über 400).

Salpetersäure + Wasser.

Aus Perkins Daten[1]) erhält man für die Rotationskonstante folgende Werte:

% Säure	Z
56·128	0·510
32·182	0·464
26·663	0·454
22·396	0·431

Der mittlere Wert ist nicht mehr derselbe wie bei Schwefelsäure-Wassermischungen; daraus geht schon hervor, dass die Rotationskonstante (ebenso wie die Refraktionskonstante) für jedes System eine charakteristische Grösse ist. — Wie beim vorigen Beispiel nimmt Z mit der Verdünnung ab.

Fettsäuren + Wasser.

Als mittlerer Wert für die wässerigen Lösungen der vier ersten Glieder erhält man:

				Z
C_1	Ameisensäure	+	Wasser	0·44
C_2	Essigsäure	+	„	0·67
C_3	Propionsäure	+	„	0·86
C_4	Buttersäure	+	„	1·02

Die erste Säure wurde von Perkin[1]) untersucht, aber nur für eine Konzentration; für die drei andern Säuren habe ich die experimentellen Daten aus der Arbeit von Humburg[2]) entnommen, der meines Wissens ausser Perkin der einzige ist, der sich mit der magnetischen Drehung der Gemische zweier Flüssigkeiten beschäftigt hat.

Man ersieht aus der Tabelle, dass Z um eine annähernd gleiche Quantität wächst für jede Vergrösserung um eine CH_2-Gruppe. — Genau das Gegenteil wurde für die Refraktionskonstante beobachtet, welche mit zunehmenden CH_2-Gruppen abnimmt.

Amine.

				Z
C_0	Ammoniak	+	Wasser	0·71
C_4	Isobutylamin	+	„	1·20

In alkoholischer Lösung sind die Z-Werte:

---

[1]) Journ. chem. Soc., Tr. 1886.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 401 (1893).

C_0 Ammoniak	+ Äthylalkohol	0·64
C_4 Isobutylamin	+ „	0·86

In beiden Fällen verursacht eine Vergrösserung des Molekularvolumens eine Zunahme von Z; aber die absoluten Werte sind geringer, wenn man Äthylalkohol als Solvens gebraucht. — Zum Vergleich müsste man Beobachtungen machen zur Bestimmung der A-Werte für alkoholische Lösungen.

Für die wässerigen Lösungen anderer organischer Flüssigkeiten habe ich meistens nur vereinzelte Angaben.

		Z
Alkohole.	C_2 Äthylalkohol + Wasser	1·11
Aldehyde.	C_2 Acetaldehyd + „	1·27
Ketosäuren.	C_5 Lävulinsäure + „	1·44
Chlorderivate.	C_2 Dichloressigsäure + Wasser	2·03
	C_2 Chloralhydrat + „	2·47
	Halosäuren + Wasser (vgl. IV. Mitteilung)	
Zykloderivate.	Benzylamin + Wasser	0·111
	Piperidin + „	1·73

Ausserdem sind noch einige nichtwässerige Lösungen zur Untersuchung gelangt, z. B. Citraconanhydrid + Essigsäure, für welches System Z gleich 0·73 ist.

Dies sind die experimentellen Daten, über welche ich einstweilen verfüge. Ich muss zugeben, dass sie noch mangelhaft sind, und dass, ausser den Säuren, von den meisten Substanzen nur eine Lösung zur Beobachtung gelangt ist; bei diesen Mischungspaaren kann eigentlich von einer „Konstante" nicht die Rede sein, und nur aus Analogie mit den andern Systemen darf man mit einiger Sicherheit schliessen, dass das Verhältnis Z für alle Konzentrationen der gemischten Komponente gleich ist. Daher können viele von den hier angegebenen Werten nur als Näherungszahlen angesehen werden; sie müssen durch zahlreiche und sehr genaue Versuche bestätigt werden, und ich hoffe, diese Arbeit recht bald unternehmen zu können.

Es wäre daher wenig ratsam, sich voreilig weitern theoretischen Betrachtungen hinzugeben; auch begnüge ich mich einstweilen mit den Schlussfolgerungen, die ich bereits im Laufe dieser Mitteilung erwähnt:

1. In einem Gemisch zweier Flüssigkeiten ist das Verhältnis zwischen den Änderungen der Dichte und der magnetischen Drehung der Polarisationsebene eine Konstante, die für alle Verhältnisse der gemischten Substanzen unverändert bleibt.

2. Diese, mit Z bezeichnete „Rotationskonstante“ ist für jedes System eine charakteristische Zahl; betrachtet man die Lösungen eines gleichen Stoffes (Wasser) sukzessiv in den verschiedenen Gliedern einer organischen Reihe, so beobachtet man, dass Z mit steigendem Molekularvolumen zunimmt.

3. Wenn das Gemisch eine elektrolytische Dissociation erleidet, so bemerkt man eine ständige Abnahme von Z bei zunehmender Verdünnung.

Lüttich, Oktober 1910.
Universität, Institut für allgemeine Chemie.

Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen. IV.

IV. Dichte, Brechung und magnetische Rotation von dissociierten Gemischen.

Von

F. Schwers.

(Eingegangen am 8. 11. 10.)

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen über diesen Gegenstand lassen sich interessante Schlüsse ziehen über die Körper, welche im Wasser eine elektrolytische Dissociation erleiden.

In der vorstehenden (dritten) Mitteilung habe ich gezeigt, dass die Rotationskonstante Z für Schwefelsäurelösungen mit der Verdünnung abnimmt. Eine derartige Verminderung ist schon deutlich wahrzunehmen, wenn man die Molekularrotation $\frac{r}{d}M$ heranzieht; dieser Ausdruck ist nach dem Vorbild der Molekularrefraktion $\frac{N}{d}M$ aufgestellt worden. Nach Perkins Tabelle[1]) nimmt diese Molekularrotation ab von 2·304 (99·92 % Säure) bis 1·924 (22·54 % Säure).

Anderseits findet das Gegenteil statt für die wässerigen Lösungen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Die Molekulardrehung steigt für HCl von 4·045 (41·7 % Säure) bis 4·419 (15·63 % Säure); für HBr von 7·669 (65·59 % Säure) bis 8·519 (15·47 % Säure); für HJ von 17·765 (67·02 % Säure) bis 18·428 (20·77 % Säure).

Wie ist diese Anomalie zu erklären? — In theoretischen Betrachtungen, die er gelegentlich der Perkinschen Abhandlung äussert, trachtet Ostwald[2]), diese Beobachtungen mit der Dissociationstheorie in Einklang zu bringen. — Ruft die Dissociation eine Verminderung der Polarisation hervor, so muss diese Verminderung mit steigender Verdünnung (= Dissociation) zunehmen (Beispiel: Schwefelsäure- und Salpetersäurelösungen); ruft sie dagegen eine Vergrösserung der Polarisation hervor, so muss diese Vergrösserung mit der Verdünnung weiter

[1]) Journ. chem. Soc., Tr. 1893.

[2]) Journ. chem. Soc., Tr. 1891, 198.

wachsen (Beispiel: Halosäurelösungen). Diese Argumentation hat allerdings ihre Richtigkeit; sie umgeht aber die eigentliche Schwierigkeit, die darin besteht, eine Erklärung zu finden über den Zuwachs in gewissen Fällen und die Abnahme in andern. Eine andere Schwierigkeit bietet sich ausserdem: im Falle der Schwefelsäure schliesst sich der für 100 % Säure gefundene Wert der Molekularrotation eng an die Werte dieser Grösse für die Lösungen (ebenso für Salpetersäure); für die drei Halosäuren dagegen ist das nicht der Fall. Die theoretisch berechneten Werte sind: für $HCl = 2{\cdot}187$, für $HBr = 4{\cdot}016$ und für $HJ = 8{\cdot}211$; die gefundenen (und für die reinen Säuren extrapolierten) Werte sind respektiv: 3·46, 7·07 und 17·3.

Um die Sache zu entscheiden, muss man für diese Halosäuren den Wert der Rotationskonstante Z berechnen, um einen direkten Vergleich mit den Oxysäuren zu ermöglichen. Aber die magnetische Rotation der reinen Säuren im flüssigen Zustande ist nicht bestimmt worden. Da aber die Dichte[1]) und die Wärmeausdehnung[2]) der reinen Säuren bekannt sind, so kann man mittels des theoretischen Wertes $\frac{r}{d}M$ die Grösse r berechnen und als rohe Annäherung als richtig ansehen. Auf diesem Wege findet man, dass die spezifische Rotation der reinen Salzsäure 0·8886 bei 20° ist, für eine Dichte von 0·8240 bei gleicher Temperatur.

$HCl + H_2O$.

% Säure	% Wasser	$d\,20°/20°$	d_v	$d_v : d$	C_v
100·00	0·00	0·8240	0·82400	1·00000	0·000
41·70	58·30	1·2051	0·91821	0·76194	23·806
36·50	63·50	1·1846	0·92768	0·78312	21·688
30·86	69·14	1·1564	0·93816	0·81119	18·881
25·60	74·40	1·1274	0·94816	0·84101	15·899
15·63	84·37	1·0758	0·96770	0·89952	10·048
0·00	100·00	1·0000	1·00000	1·00000	0·000

% Säure	% Wasser	$r\,20°$	r_v	$r_v : r$	C_r	Z
100·00	0·00	0·8886	0·88860	1·00000	0·000	—
41·70	58·30	1·7117	0·95032	0·55519	44·481	0·535
36·50	63·50	1·6583	0·95624	0·57664	42·336	0·512
30·86	69·14	1·5562	0·96275	0·61865	38·135	0·495
25·60	74·40	1·4657	0·96890	0·66105	33·895	0·469
15·63	84·37	1·2766	0·98078	0·76828	23·172	0·434
0·00	100·00	1·0000	1·00000	1·00000	0·000	—

[1]) Proceed. Roy. Soc. London 1884.

[2]) Zeitschrift f. physik. Chemie 55, 141 (1906).

Ein einfacher Überblick dieser Tabelle lässt erkennen, dass die Salzsäurelösungen Resultate geben im gleichen Sinne wie die Schwefelsäure- und Salpetersäurelösungen. Das Verhältnis Z ist 0·535 für die konzentrierteste Lösung, nimmt regelmässig ab mit steigender Verdünnung und fällt auf 0·434 bei der Stärke von 15·63 % Säure. Diese Verminderung ist etwa von gleicher Grössenordnung wie es bei den andern Säuren der Fall war, und somit verschwindet die von Perkin erwähnte Anomalie gänzlich.

Für HBr findet man auf gleichem Wege eine Rotation von 1·4208 bei 20°, für eine Dichte von 1·5920; für HJ, eine Rotation von 2·2356 für eine Dichte von 2·2356. — Was die Verminderung durch Verdünnung anbetrifft, verhalten sich die Lösungen von HBr und HJ genau wie diejenigen von HCl; aber die absolute Grösse von Z ist in jedem Falle verschieden. So hat man für eine 40 %ige Lösung von jeder Säure folgende Werte:

$HBr + H_2O$				$HJ + H_2O$.			
% HBr	C_v	C_r	Z	% HJ	C_v	C_r	Z
65·59	25·819	52·448	0·492	67·02	18·331	56·481	0·325
56·00	21·504	48·342	0·445	65·10	17·996	55·974	0·322
39·71	14·785	38·757	0·382	61·97	16·530	54·860	0·301
24·60	8·573	26·691	0·321	56·78	14·214	52·324	0·272
15·47	4·925	14·330	0·344	42·70	9·638	44·375	0·217
				31·77	6·497	37·014	0·176
				20·77	3·954	27·782	0·142

	Z	Diff.
HCl	0·53	
		0·15
HBr	0·38	
		0·16
HJ	0·22	

Wenn man die beobachteten Z-Werte bis 100 % Säure extrapoliert, so erhält man: $HCl = 0·78$, $HBr = 0·63$, $HJ = 0·46$. Eine Lösung von HCl in Isoamyläther wurde von Perkin untersucht und ergibt für Z den Wert 0·8, also eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem für nicht dissociierte Salzsäure berechneten Wert (0·78). Es ist überflüssig, darauf hinzuweisen, dass HCl in Isoamyläther keine elektrolytische Dissociation erleidet.

Wie früher schon bemerkt, ersieht man hieraus, dass Z für jedes System eine charakteristische Grösse ist; auffallend ist aber, dass Z mit zunehmender Molekulargrösse abnimmt. In der vorstehenden (dritten) Notiz habe ich gezeigt, dass in einer organischen Reihe eine Vergrösserung von Z mit steigendem Molekularvolumen stattfindet:

in diesem Falle aber ist die Vergrösserung des Molekularvolumens durch Einführung neuer CH_2-Gruppen hervorgerufen. Bei den Halosäuren dagegen bleibt die Zahl der Atome in der Molekel immer $= 2$, trotz Vergrösserung des Molekularvolumens.

Hier wäre es wohl am Platze, unsere Kenntnisse über die Brechung der Halosäuren zu ergänzen. In der ersten Mitteilung habe ich gezeigt, dass die Werte für die Refraktionskonstante A mit der Verdünnung von 2·6 bis 2·9 ansteigen. Drückt man die Sache in Molekularrefraktion aus, so beobachtet man ebenfalls eine Zunahme mit der Verdünnung; dies beruht aber nur auf einem Zufall und gestattet nicht, auf eine Übereinstimmung zu schliessen, wie ich gleich zeigen werde. Ausserdem ist der theoretisch berechnete Wert für reine Salzsäure 11·2 (Gladstone), für deren Lösungen dagegen 13·9 bis 15. Zwar besteht hier kein so grosser Unterschied wie bei der magnetischen Drehung.

Gladstone hat versäumt, die direkt beobachteten Daten anzugeben; da die Lösungen aber diejenigen sind, für welche Perkin die Dichte bestimmt hat, kann man den Wert von n aus der angewandten Mischungsformel berechnen. Die von Gladstone für die Molekularrefraktion angegebenen Werte (MR) füge ich hinzu:

$HBr + H_2O$			$HJ + H_2O$		
% Säure	A	MR	% Säure	A	MR
100·00 (theor.)		16·60	100·00 (theor.)		25·8
65·59	2·330	19·70	67·02	2·355	30·62
56·00	2·377	19·97	65·10	2·385	30·75
39·71	2·523	20·13	61·97	2·434	30·94
24·60	2·664	20·45	31·77	(3·375)	31·56
15·47	2·814	20·66	20·77	(4·246)	31·87

Daraus ersieht man, dass HBr und HJ sich in wässeriger Lösung der Salzsäure ähnlich verhalten (nur die zwei letzten Angaben über HJ-Lösungen scheinen mir etwas hoch ausgefallen zu sein, was auf die Unsicherheit der Berechnung zurückzuführen ist).

Gleich konzentrierte (65 %ige) Lösungen der drei Säuren gaben als A-Werte:

	A	SV
HCl	2·29[1]	30·82
HBr	2·33	37·50
HJ	2·38	45·94

Daraus ersieht man deutlich, dass die Ersetzung von Cl durch Br oder J eine Vergrösserung des Molekularvolumens und zugleich

[1] Extrapoliert.

eine Zunahme der Refraktionskonstante verursacht; kommt dagegen die Vergrösserung des Molekularvolumens durch Vermehrung der Atome, so tritt eine Verminderung des A-Wertes ein. — Dies steht im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen, die alle darauf hindeuten, dass die Refraktionskonstante und die Rotationskonstante immer ein entgegengesetztes Verhalten aufweisen, d. h., dass die eine stets steigt, wenn die andere fällt.

Diese Versuche leiten mich auf folgende Betrachtungen über den ionisierten Zustand.

Nehmen wir als Hypothese an, dass die Dichte einer Lösung durch die elektrolytische Dissociation keiner Änderung unterliegt, so dass die Volumkontraktion C_v dieselbe ist als die einer gleich konzentrierten, aber nicht dissociierten Lösung (experimentell nicht nachweisbar).

Für die anorganischen, stark dissociierten Säuren habe ich gezeigt, dass die Rotationskonstante Z (d. h. das Verhältnis zwischen der Volum- und der Rotationskontraktion $\frac{C_v}{C_r}$) mit der Verdünnung zunimmt. Die Zunahme von C_r ist also verhältnismässig grösser für die verdünnten Lösungen, d. h., dass die magnetische Drehung selbst im dissociierten Zustande grösser ist. Daher kann man sagen: die elektrolytische Dissociation verursacht eine Vergrösserung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bei konstant bleibender Dichte. — Die Einführung des Wertes der Molekularrotation ist dagegen nicht imstande, diesen Schluss zu gewähren; sie führt im Gegenteil zu scheinbaren Anomalien, Zunahme in gewissen Fällen, Abnahme in andern.

Was die Refraktionskonstante A betrifft, habe ich gezeigt, dass sie mit steter Verdünnung zunimmt, also dass für gleiche Volumkontraktion C_v die Brechungskontraktion C_n kleiner ist für verdünnte (= ionisierte) Lösungen. Diese Verminderung von C_n kann nur von einer Verminderung der Lichtbrechung selbst hervorgebracht werden; daher ist man berechtigt, zu sagen: die elektrolytische Dissociation verursacht eine Verminderung des Brechungsindex bei konstant bleibender Dichte. — Durch Betrachtungen über die Molekularrefraktion $\frac{N}{d}M$ kam Le Blanc[1]) zu dem entgegengesetzten Schluss, dass man den Ionen (und speziell dem Wasserstoffion) ein grösseres Brechungsvermögen zuschreiben muss als im nichtdissociierten Zustande. Andere Autoren [namentlich Hallwachs[2]) und Nasini und Costa[3])] kommen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4** (1889) und **19** (1896).

[2]) Ann. d. Phys. [3] **53** (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 638 (Ref.) (1892

dagegen zu dem Schluss, dass die Ionisation keine Änderung der Lichtbrechung verursacht, und dass die Molekularrefraktion bei allen Konzentrationen unverändert bleibt. Ich habe gezeigt, dass keine von diesen Annahmen zutreffend ist.

Wenn ich anfangs angenommen habe, die Dichte einer Lösung sei keineswegs von der Dissociation beeinflusst, geschah dies nur, um die Beweisführung zu vereinfachen. Es ist aber im Gegenteil sehr wahrscheinlich, dass die Dichte ebenfalls einer Veränderung unterliegt, wie es der Fall ist für die Lichtbrechung und die magnetische Drehung der Polarisationsebene. In der zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die „physikalische Dissociation" der komplexen Molekeln in einfachere Aggregate mit einer Dichtezunahme verknüpft ist. In analoger Weise kann man — einstweilen nur als Hypothese — annehmen, dass die elektrolytische Dissociation der Molekeln in Ionen auch eine Dichtezunahme verursacht.

In diesem Falle muss die eben gemachte Beweisführung auf folgende Weise abgeändert werden: die Zunahme der magnetischen Rotation mit steigender Verdünnung (= Ionisation) ist verhältnismässig grösser als die Zunahme der Dichte; die Vergrösserung der Lichtbrechung mit diesem Faktor ist dagegen kleiner als diejenige der Dichte.

Die Sache würde übrigens auch bestehen, wenn die Dissociation eine Verminderung der Dichte zur Folge hätte. Man würde einfach sagen müssen: die Abnahme der magnetischen Rotation mit steigender Verdünnung (= Ionisation) ist verhältnismässig kleiner als die Abnahme der Dichte; die Verminderung der Lichtbrechung mit diesem Faktor ist dagegen grösser als diejenige der Dichte.

Solange man aber über die Dichteänderungen durch Ionisation keine bestimmten Angaben besitzt, ist es einfacher und richtiger, zu sagen: Die elektrolytische Dissociation verursacht eine Vergrösserung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene und eine Verminderung der Lichtbrechung gegenüber der Dichte, die als konstant angenommen wird.

Zum Schluss mache ich darauf aufmerksam, dass man auf diese Weise in Vorgänge dringen kann, welche eine direkte Messung nicht gestatten. Von weitern Betrachtungen über die Konstitution der Materie will ich einstweilen absehen.

Schlussfolgerungen.

1. Die Rotationskonstanten Z von HCl, HBr und HJ in wässeriger Lösung nehmen ab mit der Dissociation, wie es der Fall ist für die früher (vgl. dritte Mitteilung) studierten Oxysäuren.

2. Die Zunahme des Molekularvolumens bei Ersetzen von *Cl* durch *Br* oder *J* verursacht eine Verminderung der Rotationskonstante und eine Vergrösserung der Refraktionskonstante. Das Gegenteil kommt vor, wenn die Zunahme des Molekularvolumens durch Vermehrung der Atomzahl in der Molekel verursacht wird (vgl. Mitteilung I und III).

3. Die elektrolytische Dissociation verursacht eine Vergrösserung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene und eine Verkleinerung der Lichtbrechung im Vergleich zu der Dichte, die als unverändert angesehen wird.

4. Ein Vergleich zwischen der Refraktions- und der Rotationskonstante deutet darauf hin, dass diese beiden Grössen immer ein entgegengesetztes Verhalten aufweisen.

Lüttich, Oktober 1910.
Universität, Institut für allgemeine Chemie.

Entgegnung auf die Abhandlung von Chr. J. Hansen: „Über die Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken".

Von

C. v. Rechenberg.

(Eingegangen am 5. 11. 10.)

In einer in dieser Zeitschrift[1]) kürzlich erschienenen Abhandlung beschäftigt sich Chr. J. Hansen mit der Temperaturabnahme eines in einem Siedezylinder entwickelten Dampfstroms. Durch eine Reihe von Versuchen sucht er über die Ursachen dieses Temperaturgefälles Aufschluss zu gewinnen, um vermeintlich von mir gemachte Behauptungen zu widerlegen. Hierbei begeht der Verfasser den bedauerlichen Irrtum, dass er als falsch von mir zurückweist, was ich nie behauptet habe. Da die ganze Abhandlung eine Polemik gegen mich darstellt, und diese Polemik den Sachverhalt vollständig auf den Kopf stellt, so muss ich wohl auf die Punkte im einzelnen eingehen.

S. 73 schreibt Hansen: „v. Rechenberg versuchte vor einiger Zeit auf Grund seiner Erfahrungen im technischen Betriebe erst noch den Nachweis zu führen, dass die als Siedepunkte bei 0 mm angegebenen Temperaturen eigentlich etwas von dieser Bezeichnungsweise ganz Differentes bedeuten. Damit bewies er aber nichts, was nicht bereits von Krafft selbst schon in seiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand diskutiert worden wäre, ihm selbst freilich in mancher Beziehung wohl nicht ganz klar geworden war."

Die Sache verhält sich anders. Krafft und seine Schüler, darunter auch Hansen, haben in einer Reihe von Abhandlungen Dampftemperaturen zahlreicher hochsiedender Körper mit der Bezeichnung „Siedepunkte bei 0 mm" veröffentlicht. Ich hatte dagegen eingewendet, dass eine solche Bezeichnungsweise keinen Sinn habe, und hatte ferner nachgewiesen, dass bei den fraglichen Bestimmungen der Dampfdruck auch nicht angenähert gleich Null, sondern erheblich grösser, jedenfalls nicht genau bekannt sei. Diese Feststellung hatte mit technischen Betriebs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 65 (1910).

erfahrungen nichts zu tun. Aber Krafft hatte das Temperaturgefälle des Dampfes in seinen Siederohren als etwas Neuartiges veröffentlicht und als Ursache die Schwere des Dampfes angegeben, und darauf hatte ich bemerkt, dass diese Erscheinung in der Technik sehr bekannt ist, sowohl von hochgespannten Dämpfen als auch von Dämpfen mit demselben niedrigen Druck wie dem der Kraftschen Dämpfe, und dass das Temperaturgefälle nicht, wie Krafft beweislos annimmt, im wesentlichen durch die Schwerkraft verursacht ist.

Jedenfalls gibt Hansen jetzt zu, dass die Kraftschen Dampftemperaturen keine Siedepunkte nach wissenschaftlich üblicher Auffassung sind.

Ich bitte nun Herrn Hansen, in meiner Abhandlung[1]), die sich unter anderm auch mit seinen und Kraffts Siedeversuchen beschäftigt, noch einmal nachzulesen, was ich darüber geschrieben habe. Die Stelle lautet: „In gleicher Weise sind die Bestimmungen der Siedetemperaturen von Krafft und seinen Schülern zu bewerten, deren Arbeiten als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper interessieren, aber als Siedepunktsbestimmungen nicht verwendbar sind."

Darauf möchte ich an Herrn Hansen die Frage richten, was hiernach die vielfachen Erwiderungen von Krafft und von ihm und auch seine Polemik gegen mich in der zitierten Abhandlung in dieser Zeitschrift bezwecken. Wäre das Verfahren nicht sehr vereinfacht worden, wenn Hansen nicht erst jetzt, sondern sofort nach meiner Veröffentlichung erklärt hätte, dass ich mit meiner Beurteilung der von Krafft und seinen Schülern veröffentlichten Dampftemperaturen recht hätte, dass der Druck, auf den sich diese Temperaturen bezögen, in der Tat unbekannt wäre, und dass sie als Siedepunkte nach üblichem Begriff deshalb nicht aufgefasst werden dürften?

Jetzt gibt Hansen diese Tatsache zu, verknüpft aber dies Zugeständnis wieder mit unrichtigen Erklärungen. Sie hätten den Zusatz 0 mm nur als Bezeichnung für die Arbeitsmethode gemeint; die mangelnde Druckangabe solle durch die Beifügung der Dampfsäulenhöhe ersetzt sein. Das alles wäre mir „freilich in mancher Beziehung nicht ganz klar geworden".

Nicht nur mir, sondern niemand ist es klar geworden. Hansen kann mir nicht einen nennen, der die fraglichen Temperaturen in dem jetzt von ihm gewünschten Sinne benutzt oder darüber referiert hätte. Auch in Beilsteins Handbuch sind sie — um unter mehrern Bei-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 79, 482 (1909).

spielen nur eins zu nennen — als Siedepunkte bei 0 mm ohne Angabe der Dampfsäulenhöhe aufgenommen.

Um es kurz zu sagen: Krafft und Hansen war der Gedanke fremd, dass eine Siedepunktsbestimmung zugleich eine Tensionsbestimmung des Dampfes sein soll.

Verleitet durch die bei Siedepunktsbeobachtungen übliche indirekte Tensionsbestimmung, nämlich an Stelle des Dampfdrucks den Druck der von dem Dampfe verdrängten Luft zu messen, haben sie geglaubt, dass die Höhe des Dampfdrucks für den Begriff einer Siedetemperatur ohne Bedeutung sei, und es nur auf die Beobachtung des Luftdrucks ankomme, bei Bestimmungen unter Atmosphärendruck auf den Barometerstand, bei Bestimmungen unter Minderdruck auf den Druck an der Luftpumpe.

Sie haben nicht daran gedacht, dass die indirekte Druckbestimmung nur dann berechtigt ist, wenn Dampfdruck und Luftdruck gleich sind. Die waren aber bei ihren Siedeversuchen mit dem Vakuum der Kathodenstrahlen an der Luftpumpe sehr verschieden. Nie haben sie in ihren Veröffentlichungen auf diesen Druckunterschied als bedeutungsvoll für die Bewertung ihrer Dampftemperaturen hingewiesen, geschweige dass sie die notwendige Konsequenz gezogen haben, ihre Dampftemperaturen nicht mehr Siedepunkte zu nennen. Krafft fragte im Gegenteil in seiner Erwiderung auf meine Abweisung ihrer Siedetemperaturen verwundert, was ich denn mit der Dichte seiner Dämpfe und deren Dampfdruck wolle; dass der grösser sein müsse als angenähert 0 mm, hätte er gewusst, aber der Druck über den Dämpfen wäre doch gleich 0 mm oder angenähert 0 mm[1]).

[1]) Dass es keine Wortklauberei von mir war, dass ich diese Pseudosiedepunkte nicht als Siedepunkte gelten liess, sondern dass es sich hier um sehr grosse Zahlenunterschiede handelt, ergibt sich aus folgendem. Der Dampfdruck des Quecksilbers war in dem veröffentlichten Versuch oben in dem Siederohr 3, unten 7 mm, der des Natriums gegen 2 mm. Von den aliphatischen Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte unter 15 mm Druck Hansen S. 71 angegeben hat, lassen sich in roher Annäherung nach diesen korrekten Siedepunkten die Tensionen berechnen, die den bei vermeintlich 0 mm beobachteten Siedepunkten in Wirklichkeit entsprechen. Es lässt sich hierzu die Tensionskurve des Quecksilbers benutzen, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass der Dampfdruck der hydroxylhaltigen Körper gegenüber dem der hydroxylfreien bei steigender Temperatur schneller zunimmt, bei fallender also stärker abnimmt. Hiernach war der Dampfdruck bei den Fettsäuredestillationen etwa 0·1 mm oben im Siederohr und 0·2 mm unter 65 mm Dampfsäule; bei den Paraffindestillationen waren die entsprechenden Werte 0·2, bzw. 0·5 mm. Hansen geht sehr leicht über die Tatsache hinweg, dass die von Krafft und seinen Mitarbeitern bei dem Vakuum der Kathodenstrahlen ermittelten Siedepunkte

Jetzt freilich schreibt Hansen[1]) in seiner Definition eines Siedepunktes, dass beide Drucke gleich sein müssten. Er hätte hinzufügen sollen, vorausgesetzt dass der Dampfdruck indirekt bestimmt wird.

Auch die Bemerkung Hansens, dass sie ihren Dampftemperaturen als Ersatz für die mangelnde Dampfdruckangabe die Höhe der Dampfsäule zugefügt hätten, stimmt nicht, denn sie wurde nur den Temperaturen beigesetzt, die unter einer Dampfsäule beobachtet waren; sie galt also nur als Korrektur für die höhern Grade des Temperaturgefälles in der Dampfsäule. Die von der Spitze der Dampfsäule abgelesenen Temperaturen bezeichneten sie dagegen ohne weitern Zusatz als Siedepunkte bei 0 mm, im Vakuum, im nahezu absoluten Vakuum.

Hansen meint (S. 67), dass mir die direkte Druckmessung bei diesen dünnen Dämpfen wahrscheinlich ebenfalls grössere Schwierigkeiten verursachen würde. Ich verstehe diese Bemerkung nicht. Ich habe ihm und Krafft nicht den Vorwurf gemacht, dass sie nicht imstande gewesen wären, den Dampfdruck zu messen, sondern dass sie Dampftemperaturen mit unbekanntem Dampfdruck mit der Bezeichnung Siedetemperaturen veröffentlicht haben.

In meiner schon erwähnten Abhandlung[2]) hatte ich auf Grund eigener Erfahrungen vorgeschlagen, bei Siedepunktsbestimmungen den Dampfdruck, wenn er nur wenigen Millimetern Quecksilberhöhe entspricht, direkt zu bestimmen, indem das Manometer nicht mit der Vorlage, sondern mit dem Hals des Siedekolbens verbunden wird. Hansen bemängelt dies Verfahren, ohne Beweise dagegen zu erbringen. Es ist deshalb zwecklos, darauf einzugehen. Ich möchte aber die Gelegenheit zu der Bemerkung benutzen, dass ich in meiner Veröffentlichung zu erwähnen versäumt habe, dass dieselbe Anbringung des Manometers schon von Kahlbaum[3]) empfohlen war, und zwar auch für die Destillation bei niedrigen Drucken. Auch er hat also die indirekte Tensionsbestimmung sehr verdünnter Dämpfe zu unsicher gefunden. Ich bedauere, dass mir diese Stelle in den Kahlbaumschen Schriften entgangen war.

---

keine Siedepunkte sind. Die wahren Siedepunkte unter diesem Drucke würden nach der Tensionsberechnung 50 bis über 100° niedriger sein. Allein schon die ungenaue Druckbezeichnung des Vakuums der Kathodenstrahlen (etwa 0·01 bis unter 0·001 mm) schliesst eine Unsicherheit in der Temperatur des gesättigten Dampfes von über 30° ein.

[1]) Loc. cit. S. 74.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 475 (1909).

[3]) Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel 1897, II, 1. Hälfte, S. 124, Fig. 1 in Tafel 1.

S. 73 schreibt Hansen: „v. Rechenberg wurde zu seinen Angriffen auf die Krafftschen Arbeiten anscheinend durch die Meinung bewogen, dass unter sehr geringen Manometerdrucken entwickelte Dämpfe bei freier Entwicklungsmöglichkeit keinen wesentlichen Druck auf die darunter befindliche Flüssigkeit ausüben könnten, eine Annahme, die physikalisch natürlich als nicht zutreffend anzusehen ist."

Das ist eine sehr hübsche Polemik! Erst dem Gegner eine unrichtige Ansicht unterschieben, um sie dann zurückweisen zu können. Solchen Unsinn, wie Hansen mir zumutet, habe ich natürlich nie gesagt. Seine Worte beziehen sich nämlich auf meine Zurückweisung der Krafftschen Dampfsäulentheorie, nach der die Last von etwa 20 cm hohen Dampfsäulen von wenigen Millimetern Druck das Temperaturgefälle von 20 bis 50° innerhalb dieser Dampfsäulen bewirkt haben soll[1]).

Die ganze Art der Kritik Hansens lässt mich vermuten, dass er meinen Ausführungen nicht mehr ein objektives Verständnis entgegenbringen kann. Ich kann mir nicht versagen, noch ein Beispiel seiner merkwürdigen Kritik zu geben.

Bei meiner Beschreibung der Anbringung des Manometers am

[1]) Die Auslassungen Hansens S. 72 und 73 über den eigenartigen Druck eines strömenden Dampfes sind mir nicht ganz verständlich. Jedenfalls unterscheidet er hiernach den Strömungsdruck vom Dampfdruck, eine Unterscheidung, die mir nicht zutreffend erscheint. Ein aus irgend einer Flüssigkeit durch dessen Erwärmung entwickelter Dampf, dem nach einer Richtung freie Fortbewegung gestattet ist, verdankt diese Fortbewegung nur seiner Molekularbewegung. Im Momente der Entwicklung aus der Flüssigkeit äussert die erste in die Höhe strömende Dampfschicht in ihrer Strömungsrichtung den gleichen Druck wie auf die Flüssigkeit und auf die umschliessenden Wandungen. Der Strömungsdruck ist also der Dampfdruck. Dass dann der Dampf bei seiner Weiterbewegung aus theoretischen Gründen ein Druckgefälle haben muss, liegt schon in dem Begriff der Fortbewegung, die lokale Ungleichheit der Dampfdichte, d. h. der Molekülzahl auf die Raumeinheit, zur Voraussetzung hat, denn die direktionslose Molekularbewegung eines ruhenden Dampfes kann nur dann in die überwiegend direktive eines strömenden Dampfes übergehen, wenn in der Bewegungsrichtung weniger Dampfmoleküle gleicher Art vorhanden sind. Da aber die Geschwindigkeit der ungehinderten Molekularbewegung sehr gross ist, also der Ausgleich zwischen molekülreichen und molekülarmen Räumen sehr schnell erfolgen müsste, so können die praktisch konstatierbaren, je nachdem bekanntlich bis zu ausserordentlich grossen Beträgen anwachsenden Druckunterschiede eines Dampf- oder Gasstroms nur durch Hemmnisse bei der direktiven Molekularbewegung verursacht werden, und das sind in letzter Linie äussere und innere Reibungswiderstände der gleichartigen und ungleichartigen Moleküle. Auch rechtwinklig zur Fortbewegungsrichtung, also im Querschnitt eines Dampfstroms, können Temperatur- und Druckdifferenzen vorkommen, die wohl schwierig in den kleinen gläsernen Siedekolben festzustellen, aber in grossen Dampfrohren oder Destillationsapparaten sind leicht merkbar.

Siedekolben für Siedepunktsbestimmungen unter niedrigen Drucken hatte ich unter anderm bemerkt, dass eine Kondensation des Dampfes in dem Manometer nicht zu befürchten wäre. Ich setzte wörtlich hinzu[1]: „Eine minimale Undichtheit des Kautschukverschlusses am Manometer verhindert auch dann den Dampfzutritt zu dem Quecksilber, wenn die Bestimmung längere Zeit dauern sollte.“ Ich habe hier nicht von einer absichtlich herbeigeführten Undichtheit gesprochen, sondern nur die minimale Undichtheit gemeint, die bei Schlauchverbindungen unvermeidlich ist. Ich wollte mit den Worten nur eine Erklärung geben, warum nicht sofort eine Kondensation von Dampf in dem Verbindungsrohr von Siedekolben und Manometer stattfindet. Jedenfalls habe ich die Worte „minimale Undichtheit“ geschrieben, und zwar bei der Methode der Siedepunktsbestimmung, bei der zur Herbeiführung eines gleichmässigen Siedens allgemein durch eine Kapillare Luft durch die Flüssigkeit im Siedekolben geführt wird, was gewiss mehr als eine minimale Undichtheit ist.

Hansen wiederholt meine Worte in seiner ersten Entgegnung[2] und fügt hinzu: „Es erscheint hierdurch erklärlich, dass Herr von Rechenberg recht oft zu hohe Drucke in seinen Gefässen selbst gegenüber der Vorlage hat konstatieren können.“

In seiner hier zur Besprechung vorliegenden Abhandlung hebt er wieder meine Worte hervor und setzt hinzu: „Es gibt erfahrungsgemäss kein sichereres Mittel, zu hohe Manometerablesungen zu erhalten.“ Das sagt Hansen, der sich bei seinen, in der fraglichen Abhandlung veröffentlichten Siedeversuchen von derselben Art, bei denen ich die direkte Dampfdruckbestimmung empfohlen habe, ebenfalls der Kapillare zur Luftzuführung in das Siedegefäss bedient hat, wobei er sogar erklärt, dass es bereits durch Kahlbaum u. a. nachgewiesen sei, dass eine vorsichtig angebrachte Siedekapillare nichts schadet.

Eine sachliche Kritik kann man das wirklich nicht nennen. Ich muss gestehen, mir tut die Zeit leid, die ich auf diese Entgegnung verwenden muss, zumal da es sich eigentlich nur um Klarstellung von Selbstverständlichkeiten handelt.

Den interessantesten Beleg zu der merkwürdigen Art der Polemik Hansens bilden aber seine Siedeversuche, die er in dieser Zeitschrift veröffentlichte.

Die Versuche beziehen sich nämlich auf meine Zurückweisung der Kraffttschen Theorie, dass „das Sieden eine Funktion der Schwer-

[1] Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 480 (1909).

[2] Ibid. **80**, 453 und 454 (1909).

kraft" sei. Aus Kraffts eigenen Versuchen hatte ich nachgewiesen, dass das grosse Temperaturgefälle von 20 bis gegen 50° seiner Dämpfe, das durch die Schwerkraft bewirkt sein soll, bis auf einen kleinen Rest verschwindet, wenn das Siederohr einigermassen gegen Abkühlung geschützt ist, dass also bei den Krafftschen Siedeversuchen die Schwerkraft jedenfalls nicht die wesentliche Ursache des Temperaturgefälles bildet.

Hansen hat nun nicht etwa die Krafftschen Siedeversuche wiederholt, sondern seine Experimente beziehen sich nur auf die Untersuchung des Restes von Temperaturgefälle, der bei Wärmeschutz des Siederohrs bestehen bleibt. Andere Versuche mit ungeschütztem Siederohr sind unter einem Druck von über 10 mm angestellt, haben also mit den Kraff tschen Siedeversuchen erst recht nichts zu tun. Wenn er mich bei der Erörterung seiner Versuche durchaus nennen wollte, so konnte das nur mit den Worten geschehen, dass meine Erklärung in der Hauptsache zutrifft, denn die Verringerung des grossen Temperaturgefälles von 20—50° bis auf wenige Grade durch einfachen Wärmeschutz des Siederohrs ist eine Tatsache, die nicht bestreitbar ist; er hätte dann fortfahren können, dass jedoch ein kleiner Teil der Temperatur- und Druckdifferenzen nach seinen Experimenten auch bei den Kraff tschen Versuchen eine andere Ursache haben müsse als die Folgen einer Dampfkondensation. Da aber Krafft behauptete, dass die grössern Temperaturdifferenzen innerhalb seiner Dampfsäulen wesentlich durch die Schwere der Dämpfe verursacht wären, und meine Erwiderung sich nur gegen diese Behauptung wendete, so berühren die Hansenschen Versuche meine Erwiderung nicht. —

Weil die Kraff tschen Dampftemperaturen mit ihrem unbekannten Druck nicht als Siedepunkte verwendbar sind, so meint Hansen, dass sie sich wenigstens als fixierte Punkte, also als besondere physikalische Konstanten verwerten liessen. Um dies zu beweisen, zeigt er S. 70 und 71, dass sie ebenso wie eigentliche Siedepunkte der bekannten Ramsay-Youngschen Regel[1]) folgen, dass nämlich bei chemisch nahe verwandten, besonders bei homologen Körpern, die Quotienten der gleichen Drucken entsprechenden absoluten Siedepunkte gleich gross sind[1]).

$$T_p^a \mid T_{p_1}^a = T_p^b \mid T_{p_1}^b$$

T_p^a und $T_{p_1}^a$ sind die absoluten Siedetemperaturen eines Körpers bei den Drucken p und p_1, und T_p^b und $T_{p_1}^b$ die absoluten Siedetemperaturen eines andern Körpers bei denselben zwei Drucken. Sind nun T_p^a und

[1]) Phil. Mag. [5] **20,** 515 (1885); **21,** 33, 135 (1886); **22,** 32 (1886); **34,** 510 (1892).

T_p^b wahre Siedepunkte zweier Körper, d. h. Maximaltemperaturen, die sich auf einen richtig bestimmten Dampfdruck beziehen, so kann p_1 ein ganz unbekannter Dampfdruck sein, wenn er nur wenigstens bei allen verglichenen Körpern gleich gross ist. Bei dieser Art der Benutzung der Pseudosiedepunkte kommt es nicht darauf an, welchem Drucke die Siedetemperatur entspricht, sondern nur, dass es immer derselbe Druck gewesen ist, und das ist bei den mitgeteilten Siedeversuchen in der Tat nahezu der Fall gewesen. Krafft und seine Schüler haben hiernach sehr gleichartig experimentiert.

Freilich kommt nun alles auf die genau gleiche Ausführung der Methode an, wobei erschwerend ins Gewicht fällt, dass eine Kontrolle über die völlig gleiche Ausführung nicht vorhanden ist, denn es handelt sich um Temperaturen, die durch nichts, nur durch die Bedingungen der experimentellen Methode bestimmt sind. Dass eine Änderung der Versuchsbedingungen auch völlig andere Temperaturzahlen liefert, lässt sich aus Kraffts Siedeversuchen mit Quecksilber und Palmitinsäure schliessen, je nachdem das Siederohr gegen Abkühlung geschützt oder nicht geschützt war. Hierbei differierten die Angaben der untern Thermometer unter 195 mm Steighöhe der Dämpfe um 5°, die Angaben der obern Thermometer um 27°. Auch die Art der Heizung, d. h. verschieden schnelle Dampfentwicklung, beeinflusst nach Kraffts eigenen Worten[1]) die Höhen der Dampftemperaturen.

Da hiernach die Temperaturhöhe von sehr subjektiven Faktoren abhängt, ist es nicht zu verwundern, wenn andere Chemiker auch andere Werte erhielten, trotzdem sie nach ihrer Ansicht ebenso wie Krafft verfuhren. So hatten Caldwell und Hurtley[2]), die nach den Angaben von Krafft und Weilandt[3]) Fettsäuren destillierten, nur bei der Laurinsäure denselben Wert, im übrigen aber vollständig andere Zahlen erhalten. Hansen wendet dagegen ein (S. 72, Anmerkung), dass sie den Einfluss der Steighöhe des Dampfes nicht berücksichtigt hätten. Auch wenn man den berücksichtigt, sind die Zahlen der englischen Experimentatoren um 10 bis 15° niedriger. Caldwell und Hurtley bezweifeln, dass man es hier überhaupt mit wahren Siedepunkten zu tun habe, weil sich bei diesen Destillationen mit dem Vakuum der Kathodenstrahlen an der Luftpumpe überhaupt keine Siedeerscheinung zeigte, die Flüssigkeit vielmehr nur von der Oberfläche abdunstete. Dieser Einwurf ist nicht zutreffend. Deshalb könnte der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38, 244 bis 246 (1905)**.
[2]) Journ. chem. Soc. **95**, 853 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29, 1316 (1896)**.

entwickelte Dampf trotzdem gesättigt sein, also die Maximaltemperatur eines Siedepunktes haben. Einen gesättigten Dampf muss man aber bei diesen Destillationen wegen der reichlichen Kondensatabscheidung annehmen. Aber die Temperaturen der Heizbäder waren bei den Destillationen von Caldwell und Hurtley niedriger; es wurde also schwächer geheizt, langsamer destilliert. Der Dampf hatte niedrigere Temperatur, weil sein Druck geringer war.

Sehr klar folgt aus diesen Versuchen die Abhängigkeit der Krafftschen Dampftemperaturen auch von der Intensität des Heizens, was von Krafft selbst auch in einer seiner Abhandlungen zugegeben war; daraus ergibt sich freilich die Unbrauchbarkeit dieser Temperaturen als physikalische Konstanten.

Zusammenstellung.

Ich hatte festgestellt, dass die von F. Krafft und seinen Schülern veröffentlichten Dampftemperaturen, die sie bei ihren Siedeversuchen mit dem Vakuum der Kathodenstrahlen an der Luftpumpe erhielten, und die sie als Siedepunkte bezeichneten, keine Siedepunkte sind, weil die Angabe des Dampfdruckes fehlt. Hansen hat dies jetzt zugegeben.

Ferner habe ich nachgewiesen, dass diese Dampftemperaturen auch als physikalische Konstanten, als fixierte Punkte nicht benutzt werden können, weil sie nur durch die variablen Bedingungen der experimentellen Methode bestimmt sind, und diese Bedingungen nicht derartig festgehalten werden können, dass sie von jedem andern genau so innegehalten werden.

Schliesslich habe ich gezeigt, dass die Verdampfungsversuche, die Hansen in seiner Abhandlung veröffentlicht und als Beweise gegen meine Ausführungen benutzt hat, meine Ausführungen nicht betreffen.

Physik.-chem. Laboratorium von Schimmel & Co.
in Miltitz b. Leipzig.

Bücherschau.

Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige von G. Lunge. Dritte, umgearbeitete Auflage. Zweiter Band: Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren, kaustische Soda. XVIII + 868 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909. Preis M. 34.—.

Die Neuauflage des fundamentalen Werkes behandelt in dem vorliegenden Bande eine zum grossen Teile bereits der Vergangenheit angehörige Form der Technik. Es berührt in der Tat den gelegentlichen Besucher der bei Liverpool belegenen Leblanc-Sodawerke wunderlich genug, wenn er dort noch dieselben Methoden und Apparate in Tätigkeit sieht, die er in seinen chemischen Kinderjahren im „Roscoe" kennen gelernt hat, und wenn er diese Dauerhaftigkeit mit dem stürmischen Wechsel vergleicht, dem die andern Gebiete der chemischen Technik unterworfen sind. Dem Verfasser aber muss man Recht geben, dass mindestens eine grundsätzliche Darstellung auch solcher, bald ganz der Vergangenheit angehörigen Formen als wünschenswert, ja notwendig in einem erschöpfenden Werke wie das vorliegende angesehen werden muss. Denn abgesehen davon, dass der Neuerfinder vergessener Methoden dadurch vor unnützer Ausgabe von 20 M. für die Patentanmeldung bewahrt wird, liegen in der Kenntnis der geschichtlichen Entwicklung technischer Methoden Schätze intellektueller und kulturwissenschaftlicher Art verborgen, deren Nutzbarmachung noch ganz der Zukunft angehört. Bei dem unbedingten Kriege, dem der Berichterstatter dem gegenwärtig wuchernden urteilslosen oder scholastischen Historismus angesagt hat, liegt ihm um so mehr am Herzen, hervorzuheben, wo und wie geschichtliche Kenntnis (die er ja durch seine „Klassiker" seit vielen Jahren zu fördern bemüht ist) wirklich wissenschaftliche und kulturelle Bedeutung hat. Diese liegt in der Kenntnis der Entwicklungsgesetze, welche sie vermittelt.

Wie man Soda aus Kochsalz seit 100 Jahren gemacht hat, ist ja nicht willkürlich und zufällig, sondern in jedem Punkte durch die Entwicklung von Technik, Handel und Wissenschaft bedingt. Dass elektrolytische Methoden jetzt erst ein Jahrhundert nach dem Ausweis ihrer wissenschaftlichen Möglichkeit praktisch geworden sind, liegt nicht an der inzwischen erweiterten Kenntnis der Elektrolyse und der Theorie der freien Ionen, sondern an Faradays Entdeckung der Induktion und Siemens' Konstruktion der Dynamomaschine. Und dass das Leblancverfahren inzwischen durch das Ammoniakverfahren verdrängt worden ist, liegt wieder nicht an der Entdeckung der entsprechenden chemischen Reaktion (die ja schon vor E. Solvay bekannt war), sondern daran, dass Solvay hauptsächlich Ingenieur und nebenbei Chemiker war, so dass er die ausschliesslich maschinentechnischen Schwierigkeiten des Verfahrens zu überwinden vermochte, wozu seine Vorgänger nicht imstande gewesen waren.

So liegt in der Kenntnis derartiger technischer Entwicklungsgänge eine unvergleichlich wertvolle Quelle für die Erkenntnis des Wesens der Kulturfortschritte (d. h. der Energietransformation mit immer besserm Güteverhältnis), aus welcher wir Anleitung schöpfen können, in welcher Weise wir in unsere heutigen Zustände und Verhältnisse eingreifen können und müssen, um in ihnen Fortschritte zu be-

werkstelligen. Insbesondere auch der Erfinder gewinnt aus solchen Betrachtungen sehr viel mehr als die Kenntnis bereits versuchter Wege. Denn wenn er erkennt, warum ein bestimmter, damals technisch oder wirtschaftlich als ungangbar erwiesener Weg diese Eigenschaft gehabt hat, so hat er auch das Material dazu, zu erkennen, ob nicht gegenwärtig die Bedingungen umgekehrte Beschaffenheit angenommen haben.

Aber weit über derartige praktische Einzelanwendungen hinaus liegt die Bedeutung solcher Erkenntnisse für die bewusste Förderung der technischen und damit kulturellen Entwicklung. Ebenso wie der rationell gepflegte Acker vielfach grössern Ertrag bringt als die der „natürlichen“ Entwicklung unterworfene Steppe, so wird auch die rationelle Führung der technischen Entwicklung auf Grund geschichtlich erkannter allgemeiner Gesetze dem gegenwärtigen zufällig bedingten Zustande überlegen sein.

Was tut's, dass wir zurzeit von diesem Ideal noch weit entfernt sind! Haben wir die Richtung und die Mittel, sie einzuhalten, einmal erkannt, so ist es nur eine Frage der Energiemenge, welche wir auf diese Aufgabe wenden, wann wir entsprechende Ergebnisse haben werden. Und so würden wir Naturforscher auch auf diesem Gebiete wegen seiner relativen Einfachheit als die ersten den Nachweis erbringen, dass und wie geschichtliche Erfahrungen in praktisch anwendbare Gesetzmässigkeiten übergeführt werden. *W. O.*

Beilsteins Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage, neu bearbeitet von E. Winterstein und G. Trier. VI + 80 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 2.—.

Nun hat sich auch der alte Beilstein den modernen Ionenaufputz gefallen lassen müssen. Ist dies auch als weiteres Beispiel für den unwiderstehlichen Siegeszug der seinerzeit in den „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ zuerst dargelegten Betrachtungsweise wertvoll und interessant, so trifft doch hier das Wort vom neuen Wein im alten Schlauch zu, der allerorten unter dessen Einfluss platzt. Ohne Bild gesprochen: die Ionisierung des Beilstein ist nur äusserlich, und die einleitenden Seiten über die neuen Anschauungen werden den Schüler eher verwirren als aufklären. Warum versuchen Leute, die nichts Eigenes zur Sache zu sagen haben, diese Sache in ihrer Weise zu sagen, da sie doch zahlreiche Beispiele von zuständigern Autoren vor Augen haben, wie die Sache zu machen ist! Ein Misslingen ist fast unvermeidlich und ist auch hier vorhanden. *W. O.*

Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase von K. Urban (Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien VII). VIII + 40 S. Halle a. S., W. Knapp, 1909. Preis M. 1.80.

Die neuen analytisch-technischen Aufgaben, welche durch die schnell entwickelte Industrie der unter hohen Druck gebrachten Gase entstanden sind, erfordern zahlreiche neue Massnahmen und Methoden, die sich hier in dankenswerter Weise zusammengestellt finden. Das Büchlein behandelt Ammoniak, Chlor, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd im flüssigen, Sauerstoff und Wasserstoff im zusammengedrückten Zustande und enthält eine Menge brauchbarer und interessanter Angaben. *W. O.*

O. D. Chwolson, Traité de Physique, trad. par E. Davaux. Tome deuxième, quatrième fascicule. Diffraction. Double réfraction et polarisation de la lumière. S. 641—1188. Paris, A. Hermann et fils, 1909. Preis Fr. 17.—.

Dies ist der Schlussband der Optik des bekannten und mehrfach angezeigten Werkes, der neben dem überarbeiteten Text der deutschen Ausgabe noch eine angefügte Abhandlung von E. und F. Cosserat über die Theorie der deformierbaren Körper enthält, welche tief in die Prinzipien der Mechanik und Geometrie eindringt. *W. O.*

Grundriss der Kolloidchemie von Wolfgang Ostwald. XIV + 525 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1909. Preis M. 12.—.

Kapillarchemie. Eine Darstellung der Kolloide und verwandter Gebiete von Herbert Freundlich. VIII + 591 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1909. Preis M. 16.30.

Fast gleichzeitig sind diese beiden Bücher erschien, durch welche dem Besitztum der allgemeinen Chemie ein neuer, wohlgerodeter und wohlgepflügter Acker zugefügt wird. Dass diese systematisch-literarische Arbeit durch deutsche Forscher ausgeführt wird, erscheint bereits selbstverständlich; einerseits wegen der hochentwickelten besondern Begabung der Deutschen für solche Arbeit, anderseits wegen der verlagstechnischen Leichtigkeit, bei uns derartige Arbeiten an die Öffentlichkeit zu bringen. Dem Berichterstatter aber wird es erlaubt sein, die Tatsache zu erwähnen, dass von den beiden, welche diese Arbeit verrichten, der eine sein ältester Sohn ist, und der andere der letzte Privatdozent, der unter seiner Leitung sich wissenschaftlich ausgebildet und dem Dienst der lehrenden und forschenden Wissenschaft gewidmet hat; beide Autoren sind Privatdozenten an der Universität Leipzig.

Die beiden Werke ergänzen einander in wünschenswertester Weise. Das erste ist von einem Biologen der J. Loebschen Schule geschrieben, dem von von seinem Ausgangsgebiete her zunächst die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen am Herzen liegt, die eine ausgeprägte klassifikatorische Begabung ihn nicht nur in geordnete Übersicht zu bringen gestattet, sondern an denen Lücken und neue Möglichkeiten sich ihm aus gleicher Ursache überall darbieten, deren Ausfüllung und Ausführung der kommenden Forschung vorbehalten bleiben. Demgemäss gibt er uns zunächst eine Geschichte der Kolloidchemie, sodann eine Allgemeine Kolloidchemie (Topographie der kolloiden Systeme, Einfluss der Formart, Energetik der Dispersoide, Verbreitung des kolloiden Zustandes) und schliesst mit einer speziellen Kolloidchemie (experimentelle Methoden, mechanische Eigenschaften, optische Eigenschaften; ferner Zustandsänderungen, Stabilität, Entstehung, innere Zustandsänderungen, Gelatinierung, Quellung, Adsorption, Koagulation).

Der andere Autor tritt dagegen an die Frage als analytischer Theoretiker heran; für ihn steht nicht sowohl die Gesamtheit der Tatsachen und ihre Übersicht im Vordergrunde des Interesses, sondern der Teil derselben, welcher eine mathematisch-physikalische Zerlegung und Vertiefung gestattet. So beginnt er mit einem ausführlichen Kapitel über die Eigenschaften und Trennungsflächen im allgemeinen, um auf dieser Grundlage die dispersen Systeme mit gasförmigem, flüssigem wie festem Dispersionsmittel zu behandeln. Dass unter dem letzten Kapitel die Gele behandelt werden, muss wohl beanstandet werden, da deren Starrheits-

eigenschaften auf die Eigenschaften der Trennungsflächen flüssig-flüssig zurückgeführt werden können.

Doch möchte der Berichterstatter aus naheliegenden Gründen diesmal darauf verzichten, die kritische Sonde an die Einzelheiten der beiden Werke zu legen; nach der allgemeinen Schilderung ihres Charakters wird jeder Leser ja ohnedies wissen, welches von beiden er sich lieber anschaffen wird, wenn er nicht auf die naheliegende (und in der Tat vernünftigste) Idee verfällt, sich lieber beide zu kaufen. *W. O.*

Tables of properties of fifteen hundred common inorganic substances by Wilhelm Segerblom. VII + 144 S. Exeter, N. H., Exeter Book Publishing Company, 1909.

Dieses Buch ist als eine Ergänzung des analytischen Unterrichtes gedacht. Der Verfasser hat offenbar auch empfunden, dass die üblichen analytischen Reaktionen die betreffenden Stoffe im Dunkeln, nämlich im gelösten Zustande lassen, wobei man gerade ihre persönliche Beschaffenheit nicht erfährt. So hat er diese für die wichtigsten Stoffe zusammengestellt, indem er Formart, Farbe, Glanz, Kristallgestalt, Zerfliesslichkeit, Verwitterung, Luftbeständigkeit, Reaktion gegen Lackmuspapier, Schmelzpunkt, Verhalten in der Hitze, Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Säuren angegeben hat. Die Anordnung ist die übliche der qualitativen Analyse.

Es scheint, dass auch eine deutsche Ausgabe eines solchen Buches nützlich werden könnte, um dem beginnenden Chemiker einen grössern Vorrat anschaulichen Wissens zu geben. Wirft man heute einen Blick in irgend ein elementares Lehrbuch der organischen Chemie, so findet man bei vielen Stoffen ausser Formel und Konstitution nichts erwähnt als Schmelz- oder Siedepunkt, so dass der Anfänger unwiderstehlich zu der Ansicht geführt wird, die Konstitutionsformel sei das wesentlichste Kennzeichen eines jeden Stoffes. *W. O.*

Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffes in der qualitativen chemischen Analyse. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Methode von E. Donath. 63 S. Leipzig, J. Hirzel, 1909. Preis M. 2.80.

In dem Masse, als die chemischen Unterrichtslaboratorien an Umfang zunehmen, machen sich auch die Übelstände der darin üblichen Methoden geltend, die ja ihrerzeit nur in kleinen Instituten für wenige Arbeiter ausgebildet worden waren. Als bedenklichster Schädling hierbei hat sich der Schwefelwasserstoff erwiesen, und den Versuchen zu dessen Verdrängung ist diese Schrift gewidmet, welche reichlich eigene Erfahrungen des Verfassers enthält.

Während bezüglich der Einzelheiten auf das Buch verwiesen werden muss, sei das Schlussergebnis angeführt. Danach ist für Unterrichtszwecke der von Vortmann durchgeführte Ersatz des Schwefelwasserstoffes durch Natriumsulfid zu empfehlen, weil hier die auftretenden Reaktionen gut bekannt und die hygienischen Nachteile des gasförmigen Schwefelwasserstoffes vermieden sind. Für rein analytische Zwecke findet er die Hydroxylamin- und Hydrazinmethoden von Ebler empfehlenswert; doch sind hier die Vorgänge noch zu wenig aufgeklärt, um für den elementaren Unterricht verwendet werden zu können. *W. O.*

Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle.

Von

D. Vorländer und **M. E. Huth.**

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 10.)

Vor zwei Jahren hat Vorländer[1]) den Charakter der Doppelbrechung von mehrern kristallinisch-flüssigen Substanzen, Zimtestern, Ketonen, Phenoläthern u. a. durch Untersuchung der Interferenzfiguren in konvergentem Licht bestimmt und das Vorzeichen immer positiv gefunden. Unabhängig davon beobachten Wallerant[2]) an Ammoniumoleat und Cholesterylpropionat, ferner Gaubert[3]) an einer Glykolsäure-Cholesterinverbindung gleichfalls positiven Charakter. Vom kristallographischen Standpunkt aus war dieses Ergebnis auffallend, da nach den Erfahrungen an festen Kristallen nicht nur positive, sondern auch negative flüssige Kristalle existieren müssten. E. Dorn[4]) hat nun mit der Methode der totalen Reflexion am Cholesterylpropionat festgestellt, dass die einachsigen flüssigen Kristalle dieser Substanz negativen Charakter haben, und Dorn und Vorländer kamen zu demselben Resultat mittels der Interferenzfiguren im konvergenten Licht. Wallerant beobachtete, wenn man seiner Beschreibung loc. cit. folgt, nicht die aufgerichteten einachsigen flüssigen Kristalle, sondern die den festen Sphärokristallen sich anpassenden flüssigen Kristalle[5]).

Wie Cholesterylpropionat verhält sich nach Versuchen von Vorländer und W. Berger das Cholesterylchlorid, es ist negativ.

Wir haben die Versuche auf eine grössere Anzahl kristallinisch-flüssiger Substanzen von sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung ausgedehnt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 166 (1907); Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2049.

[2]) Compt. rend. **143**, 605 u. 694 (1906).

[3]) Compt. rend, **145**, 722 (1907).

[4]) Physik. Zeitschr. **11**, 777 (1910).

[5]) Die festen Sphärokristalle sind nach unsern Beobachtungen negativ.

Die frühern Versuche mit Zimtestern, Ketonen und Phenoläthern wurden nachgeprüft und bestätigt.

I. Alle bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Phasen, die weder Pleochroismus, noch Oberflächenfarben und Schillerfarben zeigen, haben nach der Aufrichtung **positiven** Charakter.

Dabei ist die chemische Beschaffenheit der kristallinisch-flüssigen Substanz gleichgültig. Positives Vorzeichen haben ebensowohl die aromatischen Azoxyverbindungen, Arylidenamine, Säuren, Säureester und Ketone, als auch die Alkalisalze der aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren.

	Charakter der Doppelbrechung
p-Azoxyzimtsäurephenylester	(+)
p-Azoxyanisol (in Mischung[1]) mit sehr kleiner Menge Äthoxybenzalamino-*α*-methylzimtsäureäthylester oder mit Anisalaminoacetophenon	(+)
p-Toluidenaminoazobenzol	(+)
p-Phenylbenzalaminobenzoesäurephenylester	(+)
p-Phenylbenzalaminozimtsäurephenylester	(+)
p-Toluiden- „ „ „	(+)
Cinnamyliden- „ „ „	(+)
norm. Buttersaures Natrium	(+)
norm. Buttersaures Kalium	(+)
Palmitinsaures Natrium	(+)
Stearinsaures Natrium und Kalium	(+)
Allylessigsaures Natrium	(+)
Undecylensaures Natrium und Kalium	(+)
m-Brombenzoesaures Natrium	(+)
m-Toluylsaures Natrium und Kalium	(+)
r-Mandelsaures Natrium	(+)
Dibenzylessigsaures Natrium	(+)
Anisalamino-*α*-methylzimtsäure	(+)
Benzalaminobenzoesäure (in Mischung mit Cinnamenylakrylsäure oder Anissäure)	(+)
Anisalpropionsäure (in Mischung mit Anissäure)	(+)
Dianisalcyklohexanon (in Mischung mit sehr kleiner Menge Äthoxybenzalamino-*α*-methylzimtsäureäthylester	(+)
Diäthoxybenzalcyklohexanon	(+)
Acetophenonazophenetol	(+)

Die Zahl der Salze, deren kristallinisch-flüssige Beschaffenheit und deren doppelten Übergangspunkt wir aufgefunden haben, ist ausser-

[1]) Reines *p*-Azoxyanisol lässt sich nicht einachsig aufrichten und gibt kein Achsenbild. Überhitztes und zersetztes Azoxyanisol gibt die Interferenzfiguren von flüssigen einachsigen Doppelkristallen, welche Wallerant [Compt. rend. **148**, 1291 (1909)] irrtümlicher Weise für zweiachsig gehalten hat.

ordentlich gross[1]). Am allylessigsauren, undecylensauren, palmitinsauren, stearinsauren, *m*-toluylsauren Natrium und Kalium ist das Achsenkreuz im konvergenten polarisierten Licht besonders gut zu beobachten.

Substanzen, welche einen optisch aktiven Rest enthalten, haben in ihren nicht-oberflächenfarbigen und nicht-pleochroitischen flüssig-kristallinischen Phasen gleichfalls positiven Charakter der Doppelbrechung:

	Charakter der Doppelbrechung
p-Phenylbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester	(+)
p-Äthoxybenzal- „ „ „ „	(+)
p-Toluiden- „ „ „ „	(+)
p-Phenylbenzalamino-*α*-methylzimtsäure-akt.-amylester	(+)
p-Aminobenzoesäurecholesterylester[2])	(+)
p-Aminozimtsäurecholesterylester[2])	(+)
p-Äthoxybenzalaminozimtsäurecholesterylester	(+)
p-Phenylbenzal- „ „ „ „	(+)
Benzal- „ „ „ „	(+)
Anisal- „ „ „ „	(+)
p-Toluiden- „ „ „ „[2])	(+)
Cinnamyliden- „ „ „ „	(+)
p-Toluidenaminobenzoesäurecholesterylester[2])	(+)
Anisal- „ „ „ „[2])	(+)
Äthoxybenzal- „ „ „ „[2])	(+)
d-Valeriansaures Kalium	(+)
d-Mandelsaures Natrium	(+)
l-Mandelsaures Natrium	(+)

Die Beobachtung der mandelsauren Salze wird erleichtert durch Zusatz einer kleinen Menge überschüssiger Mandelsäure; das Achsenbild hält sich ziemlich lange und ist sogar an der kristall.-festen, wachsartigen Masse nach völligem Erkalten noch sichtbar.

Dünnere kristall.-flüssige Schichten der aktiven Natriumsalze der Mandelsäure geben im parallelen, polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols sehr schöne Interferenzfarben, wie sie bei andern Substanzen selten auftreten. Auch *r*-mandelsaures Natrium und *m*-brombenzoesaures Natrium bieten solche Polarisationsfarben im kristall.-flüssigen Zustande oft schöner als in kristall.-fester Form. Schillerfarben und Oberflächenfarben waren aber bei den aktiven Salzen im gewöhnlichen reflektierten Licht bis jetzt nicht zu beobachten. Die flüssigen Kristalle des *m*-brombenzoesauren Natriums und allylessigsauren Natriums u. a. gleichen in ihrer Gestalt denen der Zimtester. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3120 (1910).

[2]) Die Substanz gibt ausserdem eine pleochroitische flüssige Kristallschicht, welche sehr vergänglich und noch nicht geprüft ist.

Kaliumsalze der aktiven oder inaktiven Methyläthylessigsäuren geben eine eigenartige in der Hitze zwischen gekreuzten Nikols milchig blau aussehende, kristallinische Flüssigkeit, die bei den isomeren gleichfalls kristall.-flüssigen valeriansauren Salzen fehlt. Kristallwasser enthaltende Salze geben beim Schmelzen zunächst keine kristallinische Flüssigkeit; diese folgt dann nach der Entwässerung und nach weiterm Erhitzen.

Aktive Valeriansäure ist uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. W. Marckwald zur Verfügung gestellt worden. Die angeführten neuen Phenylester und Cholesterylester hat Hugo Stoltzenberg dargestellt und in seiner Dissertation beschrieben.

II. Alle bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Phasen, welche pleochroitisch, oberflächenfarbig und zirkularpolarisierend sind, zeigen nach der Aufrichtung **negativen** Charakter:

	Charakter der Doppelbrechung	Drehung für 1 mm krist.-fl. Schicht in *Na*-Licht	
Cholesterylacetat	(—)	*links*	— 200°
Cholesterylpropionat	(—)	rechts	+ 5
Cholesterylchlorid	(—)	*links*	— 120
Cholesterylbenzoat	(—)	rechts	+ 80
Cholesteryl-norm.-butyrat	(—)	rechts	+ 50
Crotonsäurecholesterylester	(—)	(?)	180
Allylessigsäurecholesterylester	(—)	*links*	— 190
Sorbinsäure- „	(—)	rechts	+ 480
m-Nitrobenzoesäure- „	(—)	rechts	+ 100
p-Nitrobenzoesäure- „	(—)	*links*	— 1700
Hydrozimtsäure- „	(—)	links	— 900
Zimtsäure- „	(—)	links	— 1400
Phenylpropiolsäure- „	(—)	rechts	— 30
Cinnamenylakrylsäurecholesterylester	(—)	rechts	— 1500
Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 4000° bis + 5000°
Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 8000 bis + 13000
Terephtalbisaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	rechts	—
p-Nitrobenzalaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 6000

Von den genannten aktiven Estern sind Cholesterylacetat und Cholesterylbenzoat durch die grundlegenden Untersuchungen von F. Reinitzer[1]), Cholesterylpropionat, -butyrat und andere durch die Arbeiten von F. M. Jaeger[2]) allgemein bekannt geworden. Die übrigen Ester wurden von Vorländer, W. Kasten, M. E. Huth und H. Stoltzenberg aufgefunden. Besonders wichtig ist, dass man durch Einführung

[1]) Wiener Monatshefte **9**, 421 (1888).

[2]) Rec d Trav. ch. d. Pays.-Bas. **25**, 334 (1906); **26**, 311 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1321.

des aktiven Amylrestes ähnliche, wenn nicht viel stärkere optische Wirkungen erreichen kann, wie durch das Cholesteryl, während alle andern Alkyle, auch die isomeren inaktiven Amylreste, schillerfarbige und pleochroitische Phasen nicht hervorzubringen vermögen[1]).

Die akt. Amylester aus links drehendem Amylalkohol sind gewöhnlich im kristallinisch-flüssigen Zustand rechtsdrehend. Demnach erstreckt sich die Umkehrung der Drehung, welche sonst bei den isotrop-flüssigen Derivaten des Links-Amylalkohols zutage tritt, auch auf die anisotrop-flüssigen Kristalle. Einige Cholesterylester sind linksdrehend, andere rechtsdrehend im kristall.-flüssigen Zustand. Das Vorzeichen der Drehungsrichtung ist nicht ganz sicher anzugeben, weil scheinbar eine Änderung der Drehungsrichtung erfolgen kann, je nach der Darstellung der Schmelze. Die *kursiv* gedruckten Angaben in der Tabelle ergaben sich aus der Interferenzfigur im weissen Licht, d. h. aus der Drehungsrichtung der Spiralen mit $^1/_4$ undul. Glimmerplättchen[2]).

Die Stärke der Drehung wird konstitutiv beeinflusst von Doppelbindungen, aromatischen Resten u. a. Auch bei dem Farbenschillern und dem Pleochroismus treten konstitutive Einflüsse auf, insofern die Farben bei den ungesättigten Cholesterylestern der Zimtsäure und Crotonsäure viel leuchtender sind, als bei den entsprechenden gesättigten Estern der Hydrozimtsäure und Buttersäure. Die Drehungswinkel der Cholesterylester sind von H. Stoltzenberg bestimmt und seiner Dissertation entnommen. Da der Winkel von der Temperatur und der Trübung der flüssigen Kristallschicht sehr abhängt[3]), so geben die Zahlen nur ein ungefähres Bild[4]). Immerhin sieht man, dass die Zahlen zum Teil von einer Grössenordnung sind, die man auch bei festen Kristallen erhalten hat (325° bei Zinnober); zum andern Teil aber reichen die

[1]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 803 (1906); **40**, 1415 u. 4527 (1907); **41**, 2036 (1908); W. Kasten, Diss. Halle a. S. 1909.

[2]) Die Bestimmung der Drehungsrichtung der aktiven Substanz aus der Reihenfolge der Farben bei Drehung des Analysators kann bei pleochroitischen Schmelzen zu unrichtigen Werten führen, da der Drehungssinn für verschiedene Farben der entgegengesetzte sein kann. Bei einigen kristallinischen Schmelzen lässt sich infolge der Absorption im monochromatischen Lichte bei Drehung eines Nikols keine Einstellung auf Dunkelheit erzielen.

[3]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2036 (1908); M. E. Huth, Dissert. Halle a. S. 1909.

[4]) Ausführlichere Untersuchungen und genauere Messungen sind am Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester von F. Stumpf im Göttinger Physik. Institut unter Leitung von Herrn Prof. W. Voigt. am Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt.-amylester von H. Franke im Hallenser Physik. Institut unter Leitung von Herrn Prof. E. Dorn ausgeführt worden.

Kaliumsalze der aktiven oder inaktiven Methyläthylessigsäuren geben eine eigenartige in der Hitze zwischen gekreuzten Nikols milchig blau aussehende, kristallinische Flüssigkeit, die bei den isomeren gleichfalls kristall.-flüssigen valeriansauren Salzen fehlt. Kristallwasser enthaltende Salze geben beim Schmelzen zunächst keine kristallinische Flüssigkeit; diese folgt dann nach der Entwässerung und nach weiterm Erhitzen.

Aktive Valeriansäure ist uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. W. Marckwald zur Verfügung gestellt worden. Die angeführten neuen Phenylester und Cholesterylester hat Hugo Stoltzenberg dargestellt und in seiner Dissertation beschrieben.

II. Alle bisher untersuchten kristallinisch-flüssigen Phasen, welche pleochroitisch, oberflächenfarbig und zirkularpolarisierend sind, zeigen nach der Aufrichtung **negativen** Charakter:

	Charakter der Doppelbrechung	Drehung für 1 mm krist.-fl. Schicht in *Na*-Licht	
Cholesterylacetat	(—)	*links*	— 200°
Cholesterylpropionat	(—)	rechts	+ 5
Cholesterylchlorid	(—)	*links*	— 120
Cholesterylbenzoat	(—)	rechts	+ 80
Cholesteryl-norm.-butyrat	(—)	rechts	+ 50
Crotonsäurecholesterylester	(—)	(?)	180
Allylessigsäurecholesterylester	(—)	*links*	— 190
Sorbinsäure- „	(—)	rechts	+ 480
m-Nitrobenzoesäure- „	(—)	rechts	+ 100
p-Nitrobenzoesäure- „	(—)	*links*	— 1700
Hydrozimtsäure- „	(—)	links	— 900
Zimtsäure- „	(—)	links	— 1400
Phenylpropiolsäure- „	(—)	rechts	— 30
Cinnamenylakrylsäurecholesterylester	(—)	rechts	— 1500
Anisalamino-*α*-methylzimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 4000° bis + 5000°
Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 8000 bis + 13000
Terephtalbisaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	rechts	—
p-Nitrobenzalaminozimtsäure-akt.-amylester	(—)	*rechts*	+ 6000

Von den genannten aktiven Estern sind Cholesterylacetat und Cholesterylbenzoat durch die grundlegenden Untersuchungen von F. Reinitzer[1]), Cholesterylpropionat, -butyrat und andere durch die Arbeiten von F. M. Jaeger[2]) allgemein bekannt geworden. Die übrigen Ester wurden von Vorländer, W. Kasten, M. E. Huth und H. Stoltzenberg aufgefunden. Besonders wichtig ist, dass man durch Einführung

[1]) Wiener Monatshefte **9**, 421 (1888).

[2]) Rec d Trav. ch. d. Pays-Bas. **25**, 334 (1906); **26**, 311 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1321.

des aktiven Amylrestes ähnliche, wenn nicht viel stärkere optische Wirkungen erreichen kann, wie durch das Cholesteryl, während alle andern Alkyle, auch die isomeren inaktiven Amylreste, schillerfarbige und pleochroitische Phasen nicht hervorzubringen vermögen[1]).

Die akt. Amylester aus links drehendem Amylalkohol sind gewöhnlich im kristallinisch-flüssigen Zustand rechtsdrehend. Demnach erstreckt sich die Umkehrung der Drehung, welche sonst bei den isotrop-flüssigen Derivaten des Links-Amylalkohols zutage tritt, auch auf die anisotrop-flüssigen Kristalle. Einige Cholesterylester sind linksdrehend, andere rechtsdrehend im kristall.-flüssigen Zustand. Das Vorzeichen der Drehungsrichtung ist nicht ganz sicher anzugeben, weil scheinbar eine Änderung der Drehungsrichtung erfolgen kann, je nach der Darstellung der Schmelze. Die *kursiv* gedruckten Angaben in der Tabelle ergaben sich aus der Interferenzfigur im weissen Licht, d. h. aus der Drehungsrichtung der Spiralen mit $^1/_4$ undul. Glimmerplättchen[2]).

Die Stärke der Drehung wird konstitutiv beeinflusst von Doppelbindungen, aromatischen Resten u. a. Auch bei dem Farbenschillern und dem Pleochroismus treten konstitutive Einflüsse auf, insofern die Farben bei den ungesättigten Cholesterylestern der Zimtsäure und Crotonsäure viel leuchtender sind, als bei den entsprechenden gesättigten Estern der Hydrozimtsäure und Buttersäure. Die Drehungswinkel der Cholesterylester sind von H. Stoltzenberg bestimmt und seiner Dissertation entnommen. Da der Winkel von der Temperatur und der Trübung der flüssigen Kristallschicht sehr abhängt[3]), so geben die Zahlen nur ein ungefähres Bild[4]). Immerhin sieht man, dass die Zahlen zum Teil von einer Grössenordnung sind, die man auch bei festen Kristallen erhalten hat (325° bei Zinnober); zum andern Teil aber reichen die

[1]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **39,** 803 (1906); **40,** 1415 u. 4527 (1907); **41,** 2036 (1908); W. Kasten, Diss. Halle a. S. 1909.

[2]) Die Bestimmung der Drehungsrichtung der aktiven Substanz aus der Reihenfolge der Farben bei Drehung des Analysators kann bei pleochroitischen Schmelzen zu unrichtigen Werten führen, da der Drehungssinn für verschiedene Farben der entgegengesetzte sein kann. Bei einigen kristallinischen Schmelzen lässt sich infolge der Absorption im monochromatischen Lichte bei Drehung eines Nikols keine Einstellung auf Dunkelheit erzielen.

[3]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 2036 (1908); M. E. Huth, Dissert. Halle a. S. 1909.

[4]) Ausführlichere Untersuchungen und genauere Messungen sind am Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester von F. Stumpf im Göttinger Physik. Institut unter Leitung von Herrn Prof. W. Voigt. am Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt.-amylester von H. Franke im Hallenser Physik. Institut unter Leitung von Herrn Prof. E. Dorn ausgeführt worden.

Zahlen mit vielen Tausenden von Graden in ein Gebiet hinein, aus welchem der Kristalloptik der Flüssigkeiten noch manche Aufgabe erwachsen wird[1].

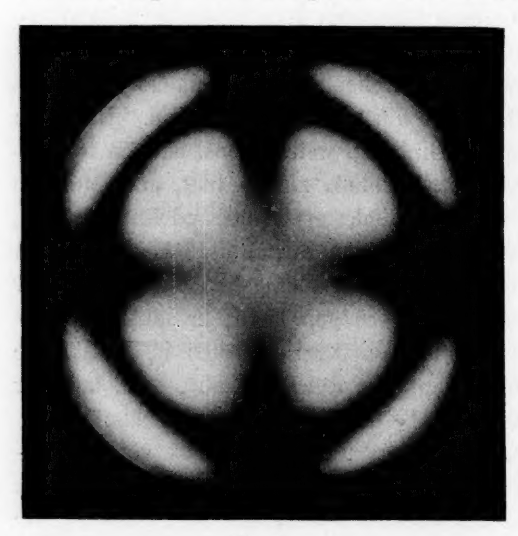


Fig. 1.

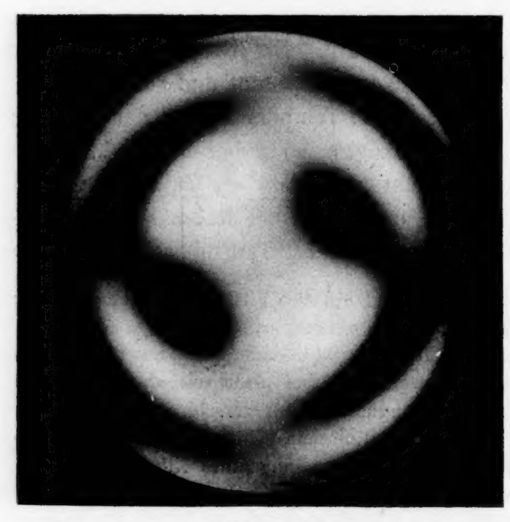


Fig. 2.

Die zur Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung dienenden Interferenzfiguren gleichen bei kleinerm Drehungswinkel denen der festen Kristalle; sie haben im weissen Licht ein in der Mitte farbig unterbrochenes, schwarzes Kreuz mit Ringen (Fig. 1) oder bei dünnen Schichten nur ein Kreuz, das in der Mitte farbig, meist blau aussieht und beim Erkalten oft schwarz wird. Diese Figuren sind mit den wohlbekannten Hilfsmitteln leicht zu unterscheiden. Neben dem Glimmerplättchen (Fig. 2, entsprechend 1) hat sich Gips, Rot I. Ordnung, vorzüglich bewährt, um noch den geringsten Schatten eines Achsenkreuzes zu finden. Bei den stark aktiven Substanzen erhält man farbige Ringe ohne Kreuz (Fig. 3); nur im günstigsten Falle ist das Achsenkreuz angedeutet (Fig. 5), und es erscheint niemals an dünnen Schichten. Wenn das Kreuz fehlt, so erfordert die Ablesung des Charakters der Doppelbrechung mit dem Glimmer einige Übung. Die Bestimmung ist aber durch Beobachtung der Lage

[1]) Vorländer, a. a. O., Huth, a. a. O., W. Kasten, a. a. O., G. Vieth, Dissert. Halle a. S. 1910; F. Stumpf, Physik. Zeitschr. **11**, 780 (1910).

der breiten Spiralanfänge innerhalb der diagonalen Quadranten des Gesichtsfeldes in den meisten Fällen ausführbar (Fig. 4 und 6, entsprechend 3 und 5), und sie ergab bei einigen Proben gleiche Resultate, wie die Beobachtung der Grenzlinien der Totalreflexion[1]).

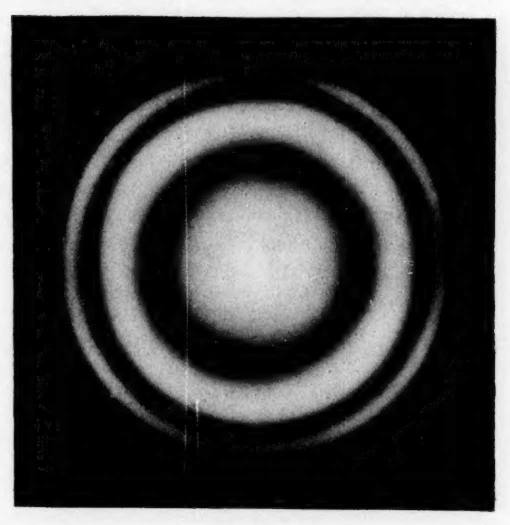


Fig. 3.

Die photographischen Aufnahmen verdanken wir der Mitarbeit des Herrn W. Berger in Magdeburg. Fig. 1 und 2 sind mit Cholesterylchlorid, Fig. 3 bis 5 mit Anisalaminozimtsäure-akt.-amylestern gewonnen worden.

Von den zwei einander rasch folgenden, pleochroitischen und farbenschillernden kristallinisch-flüssigen Phasen, welche bei vielen aktiven Amyl- und Cholesterylestern vorkommen, haben wir bis jetzt nur die zweite[2]), gut zu beobachtende schillerfarbige Phase geprüft.

III. Substanzen mit **zwei oder mehrern** kristallinisch-flüssigen Phasen geben:

A. falls sie nicht pleochroitisch und oberflächenfarbig sind, alle ein positives Achsenkreuz, und sie haben,

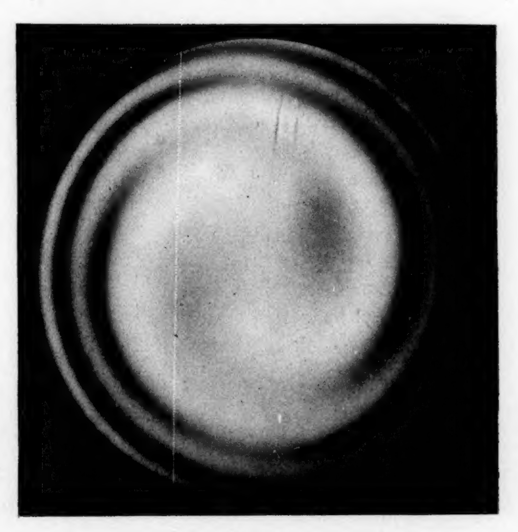


Fig. 4.

[1]) F. Stumpf (a. a. O.) hat aus der Bestimmung beider Brechungskoeffizienten mit Hilfe der Totalreflexion an unserm Präparat von Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylester den Charakter der Doppelbrechung negativ gefunden; vgl. auch S. 641.

[2]) Die Numerierung der Phasen geschieht in der Reihenfolge, die beim Erstarren der amorphen Schmelze sichtbar wird.

B. falls ausserdem pleochroitische, oberflächenfarbige oder farbenschillernde Phasen vorhanden sind, an diesen Phasen negativen Charakter.

Substanzen der Art A sind:

	Charakter der Doppelbrechung		
Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester [1])	(+)	(+)	(+)
Anisalaminozimtsäureäthylester [1])	(+)	(+)	(+)
Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester [1])	(+)	(+)	
Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäure-norm.propylester [1])	(+)	(+)	
Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester [1])	(+)	(+)	
Äthoxybenzalaminozimtsäurephenylester	(+)	(+)	
Phenetolazozimtsäure-akt.-amylester	(+)	(+)	

C. Positiven und negativen Charakter haben wir an den verschiedenen flüssig-kristallinischen Phasen folgender Präparate gefunden:

	Nicht pleochroitische Phase Charakter der Doppelbrechung	Pleochroitische Phase Charakter d. Doppelbrechung	Drehung im Na-Licht für 1 mm	
Anisalaminozimtsäure-akt.-amylester	(+)	(—)	*rechts*	+ 6000° bis + 8000
Cinnamylidenaminozimtsäure-akt.-amylester	(+)	(—)	*rechts*	+ 9500
Terephtalalbisaminozimtsäure-akt.-amylester (in Mischung mit Cyanbenzalanisidin)	(+)	(—)	*rechts*	—
Terephtalalbisamino-α-methylzimtsäure-akt.-amylester	(+)	(—)	*rechts*	—
Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäure-akt.-amylester	(+)	(—)	*rechts*	—
Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäure-akt.-amylester	(+)	(—)	*rechts*	—
Cholesterylcaprinat	(+)	(—)	(?)	15
o-Nitrobenzoylcholesterin	(+)	(—)	rechts	+ 70
p-Nitrozimtsäurecholesterylester	(+)	(—)	*links*	— 6200
p-Azoxyzimtsäurecholesterylester	(+)	(—)	{ *rechts* [2]) *links*	+ 10500

Da eine und dieselbe chemische Verbindung in der einen einachsigen flüssigen Kristallform negativen, in der andern positiven Charakter haben kann, so ist nicht gut möglich, dass die Verschiedenheiten

[1]) Vorländer, a. a. O., Kasten, a. a. O., R. Wilke, Dissert. Halle 1909. Der Phenylbenzalaminozimtester hat vier kristallinisch-flüssige Phasen, von denen drei Phasen, die erste, dritte und vierte, sich einachsig aufrichten und bestimmen liessen.

[2]) Die Drehung kehrte sich kurz vor dem Übergang zur zweiten kristallinisch-flüssigen Phase anscheinend von rechts nach links um.

durch die chemische Struktur der Moleküle bedingt werden. Doch könnten die langen Moleküle im positiven Falle gerade gestrekt und im negativen Falle korkzieherartig gewunden sein; oder der verschiedene Charakter der Doppelbrechung beruht auf der verschiedenen Anordnung der asymmetrischen Moleküle im Kristallelementarteilchen.

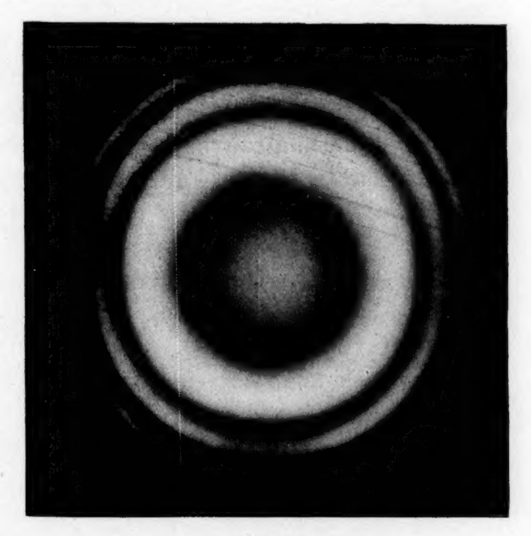


Fig. 5.

Das Existenzgebiet der pleochroitischen und schillerfarbigen Phasen liegt regelmässig zwischen dem der amorphen Flüssigkeit und dem der nicht farbigen kristallinischen Flüssigkeit.

Beim *o*-**Nitrobenzoylcholesterin** wird das Farbenschillern nur an denjenigen Stellen der flüssigen Kristallschicht I sichtbar, welche ungerichtet und trübe sind, während die senkrecht zur Glasfläche aufgerichteten klarern Stellen derselben Phase bei schwacher Rechtsdrehung nicht oberflächenfarbig und nicht pleochroitisch aussehen, solange sie nicht beim Übergang in die beim Erkalten folgende kristallinisch-flüssige Phase II deformiert werden [1]). Ähnlich verhalten sich die **Cholesterylester** der *m*-**Nitrobenzoesäure**, **Sorbinsäure** und **Allylessigsäure**, deren schillerfarbige Phasen bei Zimmertemperatur als **kristallinische Harze** lange haltbar sind. Der

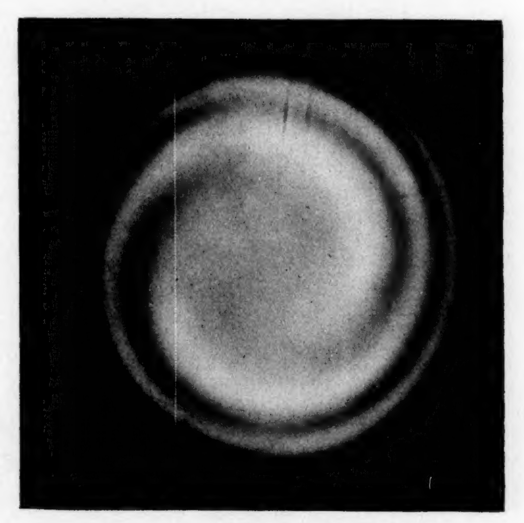


Fig. 6.

[1]) Ausser den zwei kristallinisch-flüssigen sind nach Versuchen von H. Stoltzen-

Charakter der Doppelbrechung bleibt negativ und ist unabhängig von der Temperatur, von der Intensität der Farben, von der Zähigkeit und Klarheit.

Der Pleochroismus der flüssigen Kristalle ist ausserordentlich abhängig von der Temperatur und bietet selbst in dünnsten Schichten einen von festen Kristallen nicht zu übertreffenden Farbenreichtum. Mit dem Dichroskop lassen sich die bei Neigung der Achse sichtbaren Farben in zwei Farbenkomponenten zerlegen, die parallel zur Achse auftretenden Farben als unveränderlich erkennen.

Trotz dieser und mancher andern Übereinstimmung mit festen Kristallen scheint es Unterschiede zu geben; bei der Untersuchung der Absorptionsbüschel der pleochroitisch flüssigen Kristalle haben wir Diagonalfarben gefunden, welche uns bei festen absorbierenden Kristallen noch nicht begegnet sind. Die Farben sind in je zwei diagonal gelegenen Quadranten gleich und bleiben unveränderlich bei Drehung der Kristalle in der Ebene senkrecht zur Achse. Eine ausführliche Beschreibung dieser Erscheinungen wird später folgen.

Von den Ergebnissen unserer Versuche mögen folgende hervorgehoben werden:

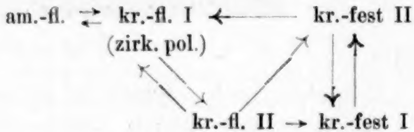
1. Alle bisher geprüften flüssigen Kristalle sind nach ihrer Aufrichtung, d. h. Senkrechtstellung zur Glasfläche, gewöhnlich optisch einachsig.

2. Pleochroismus, Oberflächenfarbe und Farbenschillern flüssiger Kristalle treten nur bei zirkular-polarisierenden Substanzen auf; doch können nicht pleochroitische und nicht oberflächenfarbige flüssige Kristalle optisch aktiv sein.

3. Alle bis jetzt beobachteten pleochroitischen, schillerfarbigen und oberflächenfarbigen flüssigen Kristalle haben negativen, alle andern flüssigen Kristalle haben positiven Charakter der Doppelbrechung.

4. Wenn eine und dieselbe Substanz mehrere kristallinisch-flüssige Phasen bildet, so können diese dem Satz 3 entsprechend gleichen oder entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung haben.

berg noch zwei kristallinisch-feste Phasen beim *o*-Nitrobenzoylcholesterin vorhanden:



Halle, a.S., Oktober 1910.

Studien über das periodische System.

Von

Curt Schmidt.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 10.)

Es ist oft versucht worden, die Mängel und Schwächen des periodischen Systems in der ihm von Lothar Meyer und Mendelejeff gegebenen Form durch eine andere Anordnung der Elemente zu beseitigen. Indes sind alle diese Bemühungen erfolglos geblieben; ja man muss geradezu sagen, dass keine der Neugestaltungen des Systems die periodische Abhängigkeit der Elemente auch nur annähernd so klar und scharf zum Ausdruck bringt wie die klassische Form der Tabelle[1]).

Infolgedessen hat sich dem periodischen System gegenüber ein gewisser Skeptizismus geltend gemacht, der sich sogar bis zur Ablehnung desselben gesteigert hat; so hat z. B. Henri Moissan bei seiner „Einteilung der Elemente" auf das periodische Prinzip überhaupt keine Rücksicht mehr genommen, ohne dann freilich etwas anderes zu erhalten als eine zusammenhanglose Schar natürlicher Gruppen, die „hier und dort auftauchen, wie Inseln mit genau begrenzten Umrissen"[2]).

Es scheint jedoch, dass, wie im folgenden eingehender begründet werden soll, die Hauptschwierigkeiten, und zwar ohne Preisgabe der unleugbaren Vorzüge der Meyer-Mendelejeffschen Anordnung, sich überwinden lassen, und dass gleichzeitig ein tieferer Einblick in das Wesen des periodischen Systems gewonnen werden kann, wenn man der Systematik den Satz zugrunde legt, dass die zurzeit bekannten Elemente kein einfaches, sondern ein vierfaches System bilden, dessen Partialsysteme aber in genetischem Zusammenhange stehen; lässt sich die Existenz des periodischen Systems doch überhaupt nur begreifen, wenn man es vom entwicklungsgeschichtlichen Standpunkt aus betrachtet.

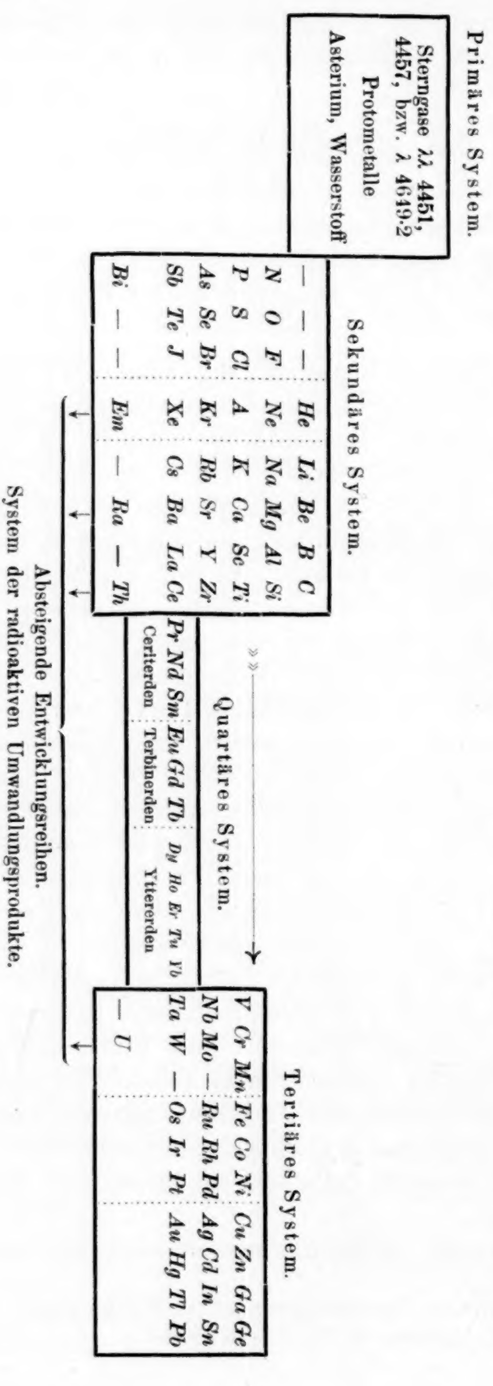
In der Tabelle auf der folgenden Seite sind die Elemente in der angegebenen Weise gruppiert.

Das primäre System umfasst die spektralanalytisch namentlich von

---

[1]) Man vgl. u. a. F. P. Venable: The Development of the Periodic Law.

[2]) Einteilung der Elemente. Deutsch von Th. Zettel, S. 50.



Sir Norman Lockyer[1]) in den Atmosphären der heissesten Fixsterne vom Argonian-, Alnitamian- und Cruciantypus entdeckten unbekannten Gase (λλ 4451, 4457, bzw. λ 4649·2), ferner die von dem englischen Astrophysiker als Protometalle bezeichneten Elemente, das Asterium und endlich den Wasserstoff.

Es muss als einer der schwerwiegendsten Mängel des periodischen Systems bezeichnet werden, dass es dem Wasserstoff, einem der im Kosmos verbreitetsten Elemente, keinen Platz gewährt. Man hat sich zwar alle erdenkliche Mühe gegeben, den Wasserstoff im System unterzubringen, und man hat dem Gase die extremsten Plätze angewiesen. Mendelejeff[2]) stellte es an die Spitze der Alkalimetalle; aber abgesehen von manchen andern Gründen, spricht gegen diese Einordnung auch die von James Dewar nachgewiesene Tatsache, dass fester Wasserstoff keiner-

[1]) Inorganic Evolution, Chapter VII — A chemical classification of Stars, S. 70.

[2]) Ebenso G. Martin, Chemical News **84**, 154 (1901), und B. Brauner, ebenda 233.

lei metallische Eigenschaften hat. „Diese Versuche über das Festwerden des Wasserstoffs," sagt Dewar, „scheinen uns die Hypothese umzustossen, dass der Wasserstoff ein Metall sein könne; man muss ihn in Zukunft unter die nichtmetallischen Elemente einordnen"[1]. O. Masson[2] und auch Sir William Ramsay verweisen den Wasserstoff an die Spitze der Halogengruppe, wohin er seinem ganzen Charakter nach ebenfalls nicht gehört. J. W. Retgers[3] und Lothar Meyer[4] wollen den Wasserstoff überhaupt nicht in das System aufnehmen, und zwar ersterer „bequemlichkeitshalber", letzterer, „weil er eine Ausnahmestellung zu beanspruchen scheint". Eine solche Ausnahmestellung, die nicht nur den abnormen Eigenschaften des Gases, sondern auch der Art seines kosmischen Vorkommens gerecht wird, erhält das Element, wenn man es als letztes Überbleibsel eines unter den im Sonnensystem herrschenden Bedingungen nicht mehr vorhandenen Systems betrachtet, eine Schlussfolgerung, zu der übrigens auch E. J. Mills' Untersuchungen über „Numerics of the Elements" geführt haben[5].

Das sekundäre System umfasst die Elemente der Hauptgruppen der Meyer-Mendelejeffschen Tabelle. Charakteristisch für dieses System ist die scharf ausgeprägte chemische Individualität seiner Glieder und die Sonderung derselben in die beiden Gruppen der Metalle und Metalloide, die durch eine neutrale Zone inaktiver Gase voneinander getrennt sind. Zu beiden Seiten dieser neutralen Zone, in der gewissermassen die Potentialunterschiede chemischer Energie im System ihren Ausgleich gefunden haben, liegen Elemente extremsten Charakters, und von diesen an flauen die chemischen Gegensätze nach beiden Seiten hin ab. Die Kohlenstoffreihe vermittelt den Übergang zwischen Metallen und Metalloiden, was noch besser bei stereometrischer Darstellung des Systems auf der Mantelfläche eines Zylinders zur Darstellung gelangen würde.

Nach Analogie mit den beiden folgenden Systemen darf man vielleicht schliessen, dass die drei freigelassenen Plätze, mit denen das sekundäre System beginnt, in Wirklichkeit nicht leer sind.

Das tertiäre System, das nach Entstehen des *Ti* mit dem *V* ins Dasein tritt, umfasst die Elemente der Nebengruppen der Meyer-

---

[1] Compt. rend. **129**, 451 (1899).

[2] Chem. News **73**, 283 (1896).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 646 (1895).

[4] Lieb. Ann. Suppl. **7**, 357 (1870).

[5] Phil. Mag. [5] **18**, 393 (1884), und **21**, 151 (1886); vgl. auch Rudorf, Das periodische System, S. 83.

Mendelejeffschen Tabelle. Die Glieder desselben tragen zwar noch einen ausgeprägten chemischen Charakter, aber sie sind doch schon untereinander auffallend gleichartiger geworden, indem der Unterschied zwischen Metallen und Metalloiden verschwunden ist, und das System sich nur noch aus Metallen zusammensetzt. Ferner haben sich die chemischen Gegensätze innerhalb des Systems derart vermindert, dass die Elemente untereinander direkt keine Verbindungen mehr einzugehen, sondern nur noch Legierungen zu bilden vermögen. In ursächlichem Zusammenhange mit dem allgemeinen Charakter des Systems, d. h. der metallischen Natur aller seiner Glieder und dem Schwinden der chemischen Gegensätze, steht es jedenfalls ferner, dass es nicht mehr zur Bildung einer Zone inaktiver Elemente gekommen ist, sondern dass ebenfalls eine Reihe von Metallen den Übergang zwischen den Elementen, die zum Teil noch gewisse verwandtschaftliche Züge mit den Metalloiden aufweisen, und den eigentlichen Metallen vermittelt.

Nachdem *Ce* ins Dasein getreten ist, beginnt die Entwicklung des quartären Systems, das die Metalle der seltenen Erden umfasst. Der viel diskutierten Einordnung dieser seltsamen Elemente in das periodische System haben sich bisher die grössten, ja man muss sagen, unüberwindliche Schwierigkeiten entgegengestellt, zumal da, ähnlich wie bei dem Asteroidenschwarm zwischen Mars und Jupiter, die Schar dieser Elemente durch die fortschreitende Forschung eine beständige Bereicherung erfährt. Nach einem ersten Vorschlag B. Brauners werden sämtliche Metalle der seltenen Erden mit Ausnahme von *Sc* und *Y* in den beiden Horizontalreihen der Meyer-Mendelejeffschen Tabelle zwischen *Ba* (137) und *Ta* (183) untergebracht; aber diese Anordnung ist nach den neuern Forschungen über die allgemeinen Eigenschaften, insbesondere über die Maximalwertigkeit jener Elemente nicht mehr haltbar. Später hat Brauner[1]) unter Weglassung der neunten Horizontalreihe die Metalle der seltenen Erden an der Stelle, die *Ce* im System einnimmt, zu einer Untergruppe vereinigt und demgemäss die folgende Anordnung getroffen:

$$Xe \quad Cs \quad Ba \quad La \quad \Sigma(Ce) \quad Ta \quad W.$$

Gegen diese Anordnung ist einzuwenden, dass *Ce* als zweifellos vierwertiges Element den ihm zugewiesenen Platz im System nicht nur mit Recht einnimmt, sondern auch, wie u. a. aus der später zu betrachtenden Kurve der Äquivalentvolumina hervorgeht, vollständig ausfüllt, dass daher an dieser Stelle kein Raum ist für eine ganze Schar anderer Elemente, die sich nicht nur durch ihre Dreiwertigkeit, sondern auch,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 1—31 (1902).

wie die Metalle der Terbin- und Yttererden, durch andere physikalische und chemische Eigenschaften von *Ce* unterscheiden. Ausserdem würde sich sofort die Frage erheben, warum gerade an dieser Stelle des doch sonst als einheitlich angenommenen Systems der normale Entwicklungsgang der Materie gestört worden, und eine solche Vielheit von Elementen ins Dasein getreten sei. Brauners Antwort auf diese Frage, dass „bei der Bildung der Elemente der seltenen Erden die Kondensation der Ursubstanz nicht soweit gegangen ist oder allgemein nach einer andern Art erfolgte wie bei der Bildung der übrigen Elemente", löst das Problem nicht, sondern verlegt es nur.

Nach der hier vertretenen Auffassung bilden die Metalle der seltenen Erden ein System für sich, in dem der bereits im vorangegangenen System sich offenbarende, auf den Ausgleich aller chemischen Gegensätze und Unterschiede hinzielende Entwicklungsprozess so weit vorgeschritten ist, dass bei diesen Elementen eine auf dem ganzen übrigen Gebiete der anorganischen Chemie beispiellose Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten entstanden ist. Die noch vorhandenen Verschiedenheiten sind bereits nicht mehr prinzipieller, sondern nur noch gradueller Natur, so dass eine einzige fortlaufende Reihe entsteht, in der sich die Eigenschaften im allgemeinen ohne merkliche Sprünge kontinuierlich abstufen[1]). Doch unterscheidet man noch, analog wie in den frühern Systemen, zwei Hauptgruppen, nämlich die Elemente der Cerit- und die der Yttererden, zwischen denen die Metalle der Terbinerden den Übergang vermitteln. Die letztern Elemente spielen also hier dieselbe Rolle, wie im tertiären System *Fe*, *Co*, *Ni* und die Platinmetalle. Hier scheint auch eine plausible Erklärung für das bisher so rätselhafte Auftreten dieser Metalle in Triaden zu liegen; es macht sich eben schon im III. System jener auf die Bildung ähnlicher Elemente hinzielende Entwicklungsprozess geltend, der im IV. System zurzeit seinen vollkommensten Ausdruck gefunden hat. Vielleicht darf auch bei dieser Gelegenheit auf die zwischen jenen Triaden und den

---

[1]) Abgesehen von den magnetischen Unterschieden, die nach Stefan Meyers Untersuchungen [Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. W. **110**, IIa, 541—559 (1901)] ausserordentlich schroff, noch schroffer als in der Eisengruppe sind, so dass die grosse Verschiedenheit der Magnetisierungszahl vielleicht sogar als wertvolles charakteristisches Unterscheidungsmittel für analytische Zwecke herangezogen werden könnte. *Y* und *La* wurden als diamagnetisch, alle übrigen seltenen Erdmetalle als paramagnetisch erkannt; doch nimmt *Ce* auch hier insofern eine Ausnahmestellung ein, als sein Molekularmagnetismus ($k \cdot 10^6 = +0.06$) unverhältnismässig kleiner ist als der der übrigen Elemente, für die $k \cdot 10^6$ zwischen den Grenzen $+3.3$ (*Pr*) und $+50$ (*Ho*) schwankt.

Gliedern des IV. Systems bestehende Analogie im magnetischen Charakter hingewiesen werden (vgl. Anm. auf voriger Seite).

Eine schöne Bestätigung finden die bisherigen Darlegungen durch die Betrachtung des Verlaufs, den die Kurve der Äquivalentvolumina aufweist. W. Borchers[1]) hat zuerst gezeigt, dass man ein Wellensystem von ganz besonders auffallender Regelmässigkeit durch Konstruktion der Kurve erhält, deren Abszissen die Atomgewichte und deren Ordinaten die zugehörigen Äquivalentvolumina bilden.

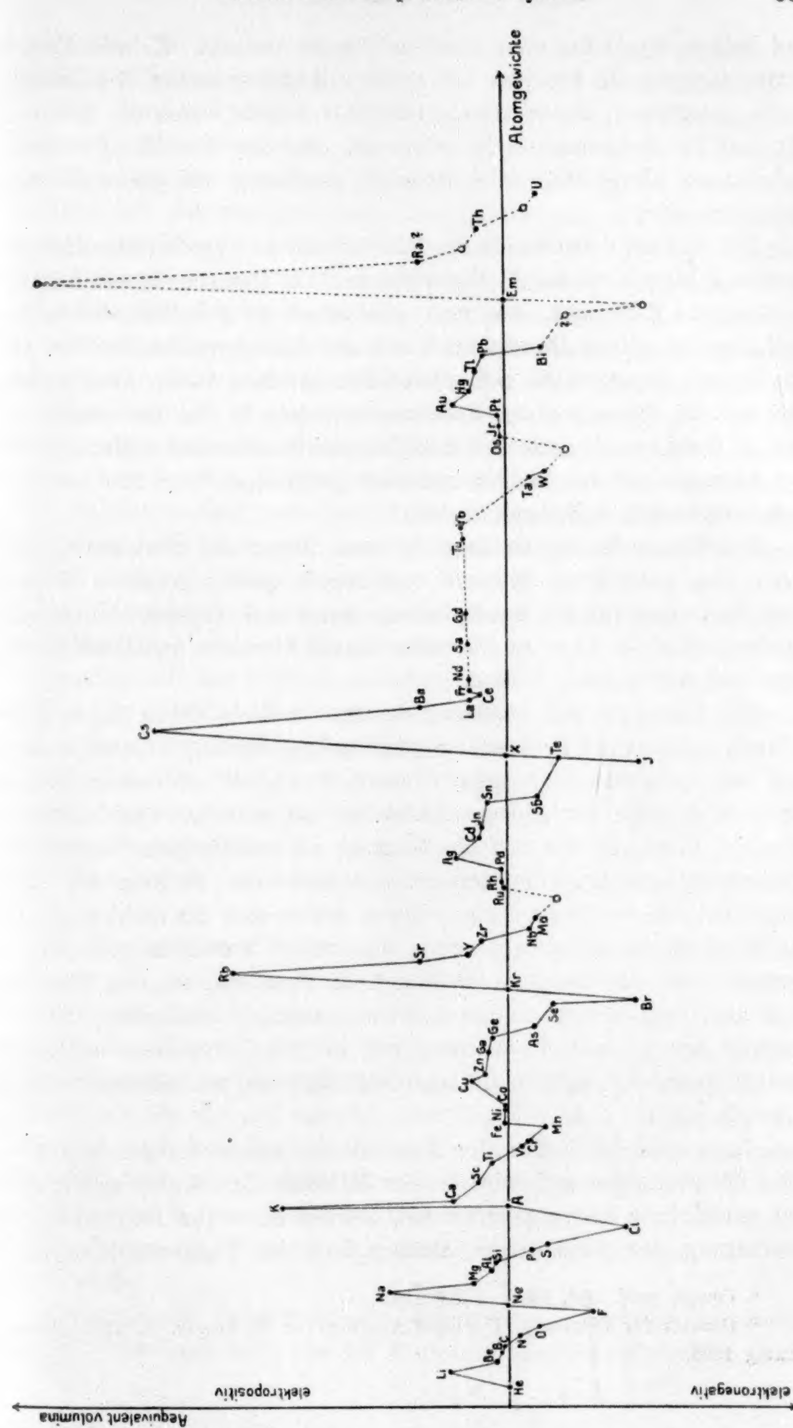
Die Borcherssche Kurve ist hier in zweifacher Hinsicht modifiziert worden. Zunächst ist sie durch Einfügung der Edelgase vervollständigt worden, deren Äquivalentvolumen $= 0$ gesetzt werden darf. Sodann ist dem elektropositiven, bzw. elektronegativen Charakter der Elemente Rechnung getragen worden. In Übereinstimmung hiermit und um zugleich bezüglich der wechselnden Wertigkeit einheitlich zu verfahren, sind überall die Abeggschen Normalvalenzen zugrunde gelegt worden, mit Ausnahme der Triaden der Eisen- und Platinmetalle, die keine eigentliche Normalvalenz, sondern nur Kontravalenz (und zwar $+8$) besitzen.

Mit voller Deutlichkeit prägen sich in dieser Kurve die drei oben charakterisierten Systeme aus.

Die Elemente des sekundären Systems bilden grosse, rasch ansteigende und ausserordentlich regelmässig gebaute Wellen, deren Gipfel sich viel höher über das Niveau erheben, als die Täler unter dasselbe sinken. Auf den Gipfeln der Wellenberge liegen die Alkalimetalle, während ihre chemischen Antagonisten, die Halogene, sich auf dem Grunde der Täler befinden. W. Borchers hat a. a. O. S. 7 unter der Annahme, dass von *K* aufwärts die Äquivalentvolumina in einer ansteigenden geraden Linie liegen — streng genommen erfolgt aber das Ansteigen in einer Zickzacklinie — zwei weitere Alkalimetallwellen[2]) konstruiert, deren Wellenköpfe von hypothetischen Alkalimetallen mit dem Atomgewicht 178, bzw. 221 gebildet werden. Die Existenz der ersten jener Wellen oder, was auf dasselbe hinauskommt, der auch heute noch völlig leeren neunten Horizontalreihe der Mendelejeffschen Tabelle muss aber nach der hier vertretenen Auffassung über das periodische System in Abrede gestellt werden; jene hypothetische neunte Reihe wird nämlich durch das System der Metalle der seltenen Erden ersetzt, das sich zwischen die *Cs*- und die *Au*-Welle einschiebt

[1]) Die Beziehungen zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht. Halle 1904. W. Knapp.

[2]) Die Wellen sind nach ihren Gipfelelementen bezeichnet.


Atomgewichte
elektropositiv
elektronegativ
Aequivalent volumina

und keinen Raum für eine Alkalimetallwelle freilässt. Keinem Zweifel dürfte dagegen die Existenz der zweiten Borchersschen Alkalimetallwelle unterliegen, deren absteigender Ast bereits durch die Elemente *Ra* und *Th* einigermassen festgelegt ist. Das den Wellenkopf bildende unbekannte Alkalimetall wird vielleicht gasförmig und jedenfalls stark radioaktiv sein.

Für das auf dem Grunde des Tals befindliche hypothetische Halogen berechnet Borchers das Atomgewicht zu 217. Der von diesem Element aufsteigende Kurvenast, den man annähernd als geradlinig betrachten darf, legt in seinem Durchschnitt mit der Atomgewichtsachse den Ort für ein zur Argonfamilie gehörendes Edelgas fest, dessen Atomgewicht 218 auf die Emanation des Radiums hinweist. In der Tat stimmt der von A. Debierne[1]) nach der modifizierten Bunsenschen Methode für das Atomgewicht der Radiumemanation gefundene Wert 220 mit dem hier berechneten auffallend überein.

Die Elemente des tertiären Systems liegen auf niedrigern, aber denen des sekundären Systems vollkommen analog gebauten Wellen, eine Illustration für die mannigfachen, wenn auch abgeschwächten verwandtschaftlichen Züge im Charakter dieser Elemente und ihrer Homologen auf den grossen Wellen.

Die Elemente des quartären Systems endlich, deren Äquivalentvolumina, soweit die Berechnung derselben gegenwärtig überhaupt möglich ist, zwischen den engen Grenzen 7 und 9 schwanken, liegen sämtlich oberhalb der Atomgewichtsachse auf einer schwach zickzackförmigen Linie, in der sich die Neigung zu geradlinigem Verlauf unverkennbar ausprägt. Zugleich erkennt man, dass *Ce* zwar den Ausgangspunkt dieser Zickzackkurve bildet, selbst aber ihr nicht angehört; das Metall nimmt daher, wie bereits oben gesagt wurde, im periodischen System nicht nur den ihm zukommenden Platz ein, sondern füllt ihn auch aus, und es kann mithin nicht als angängig erscheinen, die Gesamtheit der seltenen Erdmetalle, wie es Brauners oben erwähnter zweiter Vorschlag will, am Platze des Cers im periodischen System unterzubringen.

Angesichts der Kurve der Äquivalentvolumina drängen sich ähnliche Betrachtungen auf, wie sie Sir William Crookes[2]) an die von ihm modifizierte Kurve geknüpft hat, die von Emerson Reynolds zur Erläuterung der periodischen Abhängigkeit der Elemente konstruiert

---

[1]) Compt. rend. **150**, 1740—1743 (1910).

[2]) Genesis der Elemente. Deutsche Ausgabe von W. Preyer. S. 21 ff. Braunschweig 1895.

worden ist. In höherm Grade als für diese im letzten Grunde doch willkürliche Kurve gelten jedenfalls für die Kurve der Äquivalentvolumina Crookes' Worte, „dass derjenige, der die Bedeutung derselben voll erfasst, imstande sein wird, einige der tiefsten Geheimnisse der Schöpfung zu enthüllen“. Betrachtet man diese Kurve, wie es Crookes mit der seinigen getan hat, als Schema des Entwicklungsprozesses der Materie, so ergibt sich, dass, worauf Crookes ebenfalls schon hingewiesen hat, die ihrem Wesen nach auch heute noch völlig unbekannte Ursache, die die Elemente ins Dasein rief, — sie werde kurz als stöchiogene Energie bezeichnet — aus dem Zusammenwirken zweier verschiedener Energieformen resultiert. Die erste derselben, die sich auf einen längs der Atomgewichtsachse verlaufenden Vorgang bezieht, führt zu einer beständig zunehmenden Polymerisation; offenbar handelt es sich, wie man im Einklang mit den Ergebnissen der Sternspektroskopie schliessen darf, um einen Abkühlungsprozess. Von der zweiten Energieform, die sich auf einen Vorgang oszillatorischen Charakters bezieht, vermutete schon Crookes, „dass sie zu der imponderabelen Materie, Wesenheit oder Energiequelle, die wir Elektrizität nennen, in enger Beziehung stehen müsse,“ eine Vermutung, die hier in Übereinstimmung mit den heutigen Anschauungen über die elektrische Konstitution der Materie eine Bestätigung erfährt. Hinsichtlich der komplexen Natur der stöchiogenen Energie kann vielleicht auch auf die bekannte Tatsache Bezug genommen werden, dass der radioaktive Zerfall der Atome unabhängig von der Temperatur verläuft, woraus geschlossen werden darf, dass auch umgekehrt der Aufbau der Atome nicht allein durch den allmählichen Temperaturabfall bedingt gewesen sein kann.

Weiter muss man folgern, dass die Eigenschaften der Elemente nicht nur die periodische Funktion einer einzigen Variabeln, nämlich des Atomgewichts, sein können. Man beachte, wie klar die natürlichen Familien der Elemente in der Kurve der Äquivalentvolumina hervortreten, ohne dass so unnatürliche Zusammenstellungen stattfänden, wie z. B. von *Cu*, *Ag* und *Au* mit den Alkalimetallen oder von *Mn* mit den Halogenen, und ohne dass ein Element einen ihm nicht zukommenden Platz einnähme, wie im Falle der viel diskutierten abnormen Stellung des Tellurs im Meyer-Mendelejeffschen System, zu deren Erklärung Ramsay sogar die Möglichkeit negativer Atomgewichtsdifferenzen zulassen wollte.

Dass bei der Entstehung des Tellurs eine Anomalität obgewaltet hat, geht allerdings auch aus der Kurve der Äquivalentvolumina deut-

lich hervor. *Te* liegt auf der Verbindungsgeraden $J \rightarrow Xe$ und ist daher wahrscheinlich nach *J* entstanden, als die oscillierende Energie in rückläufiger Bewegung diejenige Phase durchlief, in der unter normalen Verhältnissen nach *Sb Te* ins Dasein hätte treten müssen. Infolgedessen musste wegen der mittlerweile fortgeschrittenen Polymerisation das Atomgewicht des Tellurs grösser als das des Jods werden, während das Äquivalentvolumen den normalen Wert erhielt. Allerdings wäre vielleicht auch die Annahme möglich, dass beide Elemente in normaler Aufeinanderfolge entstanden seien, dass aber die bei der Polymerisation des zweiten entwickelte Wärme wiederum zu einer geringen Dissociation führte, wodurch das Atomgewicht vermindert wurde[1]). Eine Entscheidung zugunsten einer dieser beiden Hypothesen herbeiführen zu wollen, wäre bei der völligen Unkenntnis über die Natur des stöchiogenen Prozesses ein müssiges Unterfangen. Für den Fall $J - Te$ scheint mir die erste, für den Fall $A - K$ die zweite Hypothese den Vorzug zu verdienen.

Die Elemente des primären Systems sind bis auf den Wasserstoff aus dem Sonnensystem verschwunden. Von den andern Systemen, namentlich dem IV., sind die im Sonnenspektrum fehlenden Elemente, soweit sie sich nicht lediglich der spektroskopischen Wahrnehmung bisher entzogen haben, jedenfalls unter den auf der Sonne herrschenden Bedingungen noch nicht entstanden.

Über den Entwicklungsgang der Materie und den genetischen Zusammenhang der Einzelsysteme lassen sich zunächst aus der Kurve der Äquivalentvolumina und sodann aus der hier gegebenen Gruppierung der Elemente im Zusammenhange die folgenden Schlüsse ziehen. Die grossen Wellen des sekundären Systems weisen darauf hin, dass in diesem der Entwicklungsprozess der Materie viel energischer verlaufen ist, als in den folgenden Systemen. Nach den drei ersten grossen Wellen sinkt die Amplitude plötzlich; es tritt eine Art von Erschöpfungszustand der stöchiogenen Energie ein, und gleichzeitig beginnt die Entwicklung des tertiären Systems. Von nun an wechseln Perioden gesteigerter und verminderter Intensität der stöchiogenen Energie miteinander ab, deren regelmässige Aufeinanderfolge nur einmal, nämlich während des Entwicklungsganges des quartären Systems eine Unterbrechung erfährt. Das Verhalten der stöchiogenen Energie erinnert einigermassen an das der Sonnenaktivität; auch bei dieser wechseln Perioden erhöhter und verringerter Tätigkeit miteinander ab, und hier

[1]) Vgl. hierzu auch **Mills**, loc. cit.

wie dort erfolgt der Anstieg zum Maximum steiler und rascher als das Herabsinken zum Minimum.

Die Systeme II bis IV sind hinsichtlich des Entwicklungsverlaufs von verschiedener, und zwar abnehmender Länge. Während das sekundäre System sich aus sechs Perioden aufbaut, besteht das tertiäre System nur noch aus drei Vollperioden, und im quartären System beschränkt sich der Entwicklungsgang bei aufgehobener Periodizität auf eine einfache Reihe. Eine plausible Erklärung dafür scheint sich aus folgender Überlegung zu ergeben: Offenbar wird dasjenige System am ausgedehntesten sein, in dessen Entwicklungsgang die Materie mit dem geringsten Grade von Polymerisation eintritt. Das ist aber, abgesehen von dem primären System, dessen Aufbau unbekannt ist, naturgemäss bei dem sekundären System der Fall; dann folgt mit abnehmender Periodenzahl das tertiäre und schliesslich das periodenlose quartäre System. Diese Erklärung stimmt im Prinzip mit derjenigen überein, die J. Scheiner[1]) für die rasch abnehmende Zahl der Fixsterne in den drei aufeinanderfolgenden H. C. Vogelschen Spektralklassen gegeben hat, oder mit der Antwort auf die Frage, warum die Anzahl der Sterne immer geringer wird, je weiter ihre Verdichtung und Abkühlung vorgeschritten ist. Sind doch auch nach Lockyers „Chemical classification of Stars“[2]) Entwicklung der Fixsterne und stöchiogene Prozesse wenigstens bis zu einem gewissen Grade parallel laufende Vorgänge.

Die Tatsache, dass sowohl das sekundäre, wie das tertiäre System mit radioaktiven, also instabilen Elementen endet, beweist, dass der Entwicklungsprozess der Materie in der durch diese Systeme angegebenen Richtung abgeschlossen ist, dass auch sie bereits in die Phase des Zerfalls eingetreten sind. Dieser Zerfall, diese Depolymerisation muss sich naturgemäss in dem sekundären, weil ältern System, in höherm Grade geltend machen, als in dem jüngern tertiären System, und in der Tat treten die radioaktiven Erscheinungen in jenem bei mehr Elementen auf, als in diesem, wo sie sich zurzeit auf ein einziges Element beschränken.

Was die Einordnung der radioaktiven Umwandlungsprodukte in das periodische System anlangt, so hat Sir William Ramsay in seinem auf der Réunion der Association Française pour l'avancement des Sciences zu Clermont-Ferrand gehaltenen Vortrage[3]): „Un problème fondamental“

[1]) Spektralanalyse der Gestirne, S. 325 (Leipzig 1890, W. Engelmann).

[2]) Proc. Royal Soc. **61**, 148 (1897); ferner ibid. **73**, 227—238 (1904).

[3]) Revue scientifique [5] **10**, 360 (1908).

die Vermutung geäussert, dass jene Produkte die Lücken in der achten und neunten Horizontalreihe der Mendelejeffschen Tabelle ausfüllten. Abgesehen von andern schwerwiegenden Bedenken ist gegen diese Vermutung — analog wie bei den Metallen der seltenen Erden — vornehmlich der Einwand zu erheben, dass man schon jetzt weit mehr solcher Umwandlungsprodukte kennt, als leere Plätze in jenen Reihen vorhanden sind. St. Meyer[1]) weist den Emanationen des Aktiniums, Thors und Radiums im Verein mit den Edelgasen die Maximalstellen der Lothar Meyerschen Atomvolumkurve an, wo ursprünglich die Alkalimetalle ihren Platz gefunden hatten. In der Nähe der Maxima, auf den jeweils nach grössern Atomgewichten hin absteigenden Ästen, werden *Na, K, Rb, Cs, Ac-X, Th-X* und *Ra* untergebracht, während die aufeinanderfolgenden *A*-, *B*- usw. Zerfallprodukte auf den nach kleinern Atomgewichten abfallenden Kurvenästen angeordnet werden. Aber diese Einordnung der Radioelemente in das periodische System lässt sich nicht durchweg in Übereinstimmung bringen mit den theoretischen Anschauungen über Radioaktivität; insbesondere stehen die Atomgewichte, die St. Meyer den Radioelementen beilegt, mehrfach nicht in Einklang mit den Angaben anderer Forscher.

Nach der hier vertretenen Auffassung ist die Einordnung der radioaktiven Umwandlungsprodukte in das periodische System im allgemeinen überhaupt nicht möglich, und zwar aus folgendem Grunde: Da der Aufbau der Atome nämlich unter andern kosmischen Bedingungen stattgefunden hat, als sich nachher der Zerfall vollzieht, so werden offenbar die Elemente der aufsteigenden Entwicklungsreihen — und lediglich diese umfasst doch das periodische System — auch nur ausnahmsweise, z. B. in den Endgliedern des Zerfallprozesses, mit denen der absteigenden Reihen identisch sein können. Selbstverständlich muss man voraussetzen, dass auch der absteigende Entwicklungsprozess sich in gesetzmässiger Ordnung vollzieht, mit andern Worten, dass auch die Zerfallprodukte ein gesetzmässig geordnetes System[2]) bilden, aber über den Aufbau dieses Systems, das als quintäres Einzelsystem das Gesamtsystem zu ergänzen hätte, lässt sich so lange nichts aussagen, als bis nicht die chemischen Charaktere der Zerfallprodukte erforscht sind.

---

[1]) Vierteljahrsber. d. Wiener Vereins zur Förd. des phys. u. chem. Unterr. **12**, 1907.

[2]) Bedeutsam in dieser Hinsicht erscheinen mir E. Rutherfords Worte („Radioaktive Umwandlungen" 1907, S. 168): „Die Ähnlichkeit in dem Verhalten der verschiedenen radioaktiven Gruppen ist zu ausgesprochen, als dass sie nur als

Die radioaktiven Umwandlungen verlaufen nach zwei Richtungen: in der einen kommt es zur Bildung eines inaktiven Elements[1]), also zur Aufhebung der chemischen Affinität; das Endziel der andern Richtung scheint in einer Degradation, d. h. in der Verwandlung eines Gliedes eines höhern in ein solches eines niedern Systems zu bestehen, wenn anders Rutherfords plausible Hypothese, dass *Ra* in *Pb* sich umwandelt, und Boltwoods Vermutung, dass einige seltene Erden von radioaktiven Elementen abstammen, durch zukünftige Untersuchungen bestätigt werden sollten. Jedenfalls stehen die Forschungen über radioaktive Umwandlungen nicht in Widerspruch mit der hier vertretenen Auffassung über das Wesen und den genetischen Zusammenhang der elementaren Einzelsysteme.

Auf Grund dieser Auffassung lässt sich schliesslich ein Entwicklungsgesetz der Materie aufstellen und folgendermassen formulieren: Der Entwicklungsprozess der Materie strebt nach dem Ausgleich der chemischen Unterschiede und somit nach der Aufhebung der chemischen Affinitäten; er vollzieht sich in der Weise, dass elementare Systeme entstehen, deren Glieder immer gleichartiger und zuletzt völlig gleichartig werden. In dem Augenblicke, in dem dieses Ziel erreicht ist, hört das Wechselspiel der chemischen Affinitäten auf, und das Weltall wird von da an zum „chemischen Tode“ verurteilt sein. Der von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik geforderte Prozess der Umwandlung aller Energieformen in Wärme und des Temperaturausgleichs wird sich daher auch in einer ihre chemischen Unterschiede immer mehr ausgleichenden Materie vollziehen. So bildet der oben formulierte Satz die notwendige chemische Ergänzung des allgemeinen Entropieprinzips.

Zusammenfassung.

Es wird der Satz zu begründen versucht, dass die Elemente ein System von Systemen bilden, die in genetischem Zusammenhange stehen.

Die Vorteile dieser Anordnung werden darin gefunden,

1. dass die Vorzüge des Meyer-Mendelejeffschen Systems erhalten bleiben, während die Hauptmängel desselben verschwinden,

---

zufällig angesehen werden könnte; sie deutet vielmehr darauf hin, dass ein Gesetz den Zerfall aller Radioelemente beherrscht.“

[1]) Die inaktiven Gase können aber nicht als Dauerformen der Materie betrachtet werden; nach Lockyers Beobachtungen fehlen die Linien des *Ne, A, Kr* und *Xe* in den Sternspektren, und aus dem radioaktiven Zerfall der Emanationen lässt sich schliessen, dass auch die übrigen Edelgase der Umwandlung unterliegen werden.

2. dass alle Elemente zwanglos sich einreihen lassen,

3. dass keine unnatürlichen Zusammenstellungen von Elementen stattfinden,

4. dass bisher unerklärliche Erscheinungen, wie das triadenweise Auftreten der Eisen- und Platinmetalle oder die Übereinstimmung der seltenen Erdmetalle in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften entwicklungsgeschichtlich verständlich werden,

5. dass sich ein Einblick in den Entwicklungsgang und ein Ausblick auf das Entwicklungsziel der Materie eröffnen.

Döbeln, im November 1910.

Über die Ermittlung des Grades der molekularen Association von Flüssigkeiten.

Von

A. Batschinski.

(Eingegangen am 31. 10. 10.)

1. Unter den bis jetzt vorgeschlagenen Merkmalen der molekularen Association der Flüssigkeiten besitzt nur das Ramsay-Shieldssche den grossen Vorteil, in einem ausgedehnten Temperaturintervall die Berechnung des Grades der Association zu gestatten. — Wie bekannt, besteht die Methode von Ramsay-Shields wesentlich in folgendem:

Erst wird gezeigt, dass für die nicht associierten Flüssigkeiten die angenäherte Beziehung gilt:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(T_k - T - 6), \tag{1}$$

worin γ die Oberflächenspannung in Dynen pro cm ist, M das Molekulargewicht, v das spezifische Flüssigkeitsvolumen, T_k die absolute kritische Temperatur der Substanz, T die absolute Temperatur, bei welcher γ und v bestimmt werden.

Dann wird konstatiert, dass für die Stoffe, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure, Wasser usw. die Beziehung (1) nicht gilt; hier hat der Quotient:

$$\frac{\gamma(Mv)^{2/3}}{T_k - T - 6}$$

keinen konstanten Wert und ist immer bedeutend kleiner als 2·12.

Es liegt die Vermutung nahe, anzunehmen, dass diese Abweichungen nicht durch eigentliches Versagen des Gesetzes, sondern durch unrichtige Auswertung der für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen Konstanten der Formel verursacht werden. Die erwähnten Substanzen (Alkohole, Fettsäuren, Wasser) haben ohne Zweifel im flüssigen Zustande eine Molekularmasse, welche grösser ist, als die aus der gewöhnlichen chemischen Formel gefolgerte; also muss man für solche Körper statt M in die Formel (1) eine andere Grösse: xM einsetzen, wobei $x > 1$ ist. In dieser Weise bekommen Ramsay und Shields für alle Körper:

$$\gamma(xMv)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(T_k - T - 6),$$

worin $x = 1$ für die nicht associierten Substanzen, $x > 1$ für die associierten ist.

2. Die vorhergehenden Betrachtungen bedürfen jedoch einer wichtigen Berichtigung. Ein Körper, der seine Molekularmasse mit Temperatur und Druck ändert, kann als eine ihre Natur unveränderlich bewahrende Substanz nicht gelten; vielmehr muss man einen solchen Stoff in jedem neuen Zustande als eine neue Substanz auffassen. Das, was ich „die Natur der Substanz" nenne, — jene Individualität des Stoffes lässt sich numerisch durch die Parameter der Zustandsgleichung der betreffenden Substanz ausdrücken, etwa durch die drei Parameter R, a, b der van der Waalsschen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

worin p der Druck, v das spezifische Volumen, T die absolute Temperatur des Körpers ist. Wie bekannt, ist die Grösse von R für die Molekularmasse des Körpers charakteristisch $\left(R = \frac{r}{M}\right.$, wo r eine universale Konstante bedeutet$\left.\right)$; ferner charakterisiert der Parameter a die molekulare Anziehung des betreffenden Stoffes, der Parameter b das Volumen seiner Moleküle (es ist namentlich b dem Volumen der Moleküle in 1 g proportional). Wenn ein Stoff normal oder nicht associiert ist, behalten R, a, b ihre Unveränderlichkeit bei allen Änderungen der Zustandskoordinaten T, p; sobald aber eine Substanz sich abnormal verhält, ändert sich M, also auch R, parallel den Änderungen von T und p. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch die „spezifische Molekularanziehung" a (welche den unleugbaren Zusammenhang der Grösse nach mit dem Molekulargewichte M aufweist)[1]) in dem letztern Falle mit der Veränderung von T und p sich ändert. Nur der Parameter b kann als von der Association unabhängig angesehen werden, weil das Volumen der Moleküle in 1 g des Stoffes von der Art der Verbindung der Atome oder Moleküle untereinander in erster Annäherung unabhängig ist.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass für associierte Stoffe zwar der Parameter b seine Konstanz behält, doch sind die andern Parameter R und a als Zustandsfunktionen zu betrachten. Nun sind

---

[1]) Gewöhnlich ist a (für 1 g berechnet) desto kleiner, je grösser das Molekulargewicht der Substanz ist, wovon man sich leicht aus der von Guye und Friderich [Archives des Sciences phys. et nat. [4] **9**, 505 (1900)] gegebenen Zusammenstellung überzeugen kann. In einigen Gruppen von Stoffen kann man sogar a als verkehrt proportional dem Molekulargewichte betrachten.

die drei Grössen R, a, b durch die folgenden Beziehungen mit den kritischen Grössen T_k, p_k, ϱ_k miteinander verknüpft:

$$\left.\begin{aligned} T_k &= \frac{8a}{27bR} \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} \\ \varrho_k &= \frac{1}{3b} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Es folgt daraus nach dem früher Gesagten, dass die kritische Dichte ϱ_k von dem Associationsgrade unabhängig ist[1]); was aber die kritische Temperatur T_k und den kritischen Druck p_k anbetrifft, so sind diese Grössen, ähnlich wie a und R, von denen sie abhängen, für einen abnormalen Stoff als Zustandsfunktionen aufzufassen.

So kommen wir zu einer erweiterten Vorstellung von den kritischen Grössen, die zum ersten Male von mir in der Zeitschr. f. physik. Chemie **40,** 629 (1902) in einer etwas abweichenden Weise entwickelt wurde[2]). Die so eingeführten veränderlichen Parameter T_k, p_k habe ich dort metakritische Temperatur und metakritischen Druck genannt und durch die deutschen Buchstaben $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{p}$ bezeichnet[3]). Auch habe ich in derselben Abhandlung einen Versuch gemacht, die metakritischen Grössen für Essigsäure zu berechnen; es ist gefunden worden, dass bei abnehmender Association $\mathfrak{T}$ ab-, $\mathfrak{p}$ zunimmt (also $\mathfrak{T} > T_k$,

[1]) Das wird durch die Erfahrung bestätigt. So haben die isomeren Verbindungen annähernd gleiche kritische Dichte (siehe van 't Hoff, Vorlesungen, III, S. 28). Besonders merkwürdig ist in dieser Hinsicht die angenäherte Gleichheit von ϱ_k für Verbindungen, welche polymer sind oder von der Polymerie nur wenig abweichen. So ist für:

Pentan, C_5H_{12} .... $\varrho_k = 0{\cdot}2323$
Oktan, C_8H_{18} .... $\varrho_k = 0{\cdot}2327$.

Die Essigsäure $x(C_2O_2H_4)$ hat $\varrho_k = 0{\cdot}3506$, das nicht associierte Methylformiat $C_2O_2H_4$ hat $\varrho_k = 0{\cdot}3489$.

[2]) Siehe auch Happel, Phys. Zeitschr. **6,** 397 (1905) und Batschinski, Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1903, Nr. 2, S. 188.

[3]) Man könnte fragen, ob diesen Grössen eine physikalische Bedeutung zukomme. Auf diese Frage antworte ich bejahend. Es habe z. B. ein abnormaler Stoff S bei der Temperatur T' und dem Drucke p' die Werte der metakritischen Grössen, welche bzw. $\mathfrak{T}'$ und $\mathfrak{p}'$ gleich sind. Das bedeutet, dass, wenn wir imstande wären, den Stoff S bei demselben Associationsgrade, welchen er bei der Temperatur T' und dem Drucke p' aufweist, unveränderlich zu behalten, indem wir ihn durch kontinuierliche Veränderung der Temperatur und des Druckes in den kritischen Zustand überführten, so würde der letztgenannte Zustand bei der Temperatur $\mathfrak{T}'$ und dem Drucke $\mathfrak{p}'$ realisiert werden.

wo T_k die experimental bestimmte kritische Temperatur ist). Das ist plausibel, weil im allgemeinen die kritische Temperatur desto höher, der kritische Druck desto niedriger ist, je grösser das Molekulargewicht der Substanz ist[1]. Will man daher die Gleichung (1) auf die abnormalen Substanzen beziehen, indem man statt der konstanten Parameter die variablen einführt, so muss man offenbar eine solche Verwandlung nicht nur an der linken Seite der Gleichung (1) machen (xM statt M), sondern auch an der rechten ($\mathfrak{T}$ statt T_k)[2]. Auf diese Weise bekommen wir:

$$\gamma(xMv)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(\mathfrak{T} - T - 6). \tag{3}$$

Das ist die berichtigte Formel von Ramsay-Shields.

3. Weil $\mathfrak{T} > T_k$ ist, so ist es klar, dass die aus der letzten Formel gefolgerten Werte des Associationsfaktors x im allgemeinen höher sein werden, als die nach der ursprünglichen Formel (1) gewonnenen Resultate. Es fragt sich doch, wie könnte man zur Kenntnis der Grösse $\mathfrak{T}$ gelangen, was natürlich unentbehrlich ist[3]. Glücklicherweise haben

---

[1]) Vgl. die Formeln bei Mathias, Le point critique, S. 152, 161 ff.

[2]) Man könnte die Gleichung (1) wegen (2) in folgender Gestalt schreiben:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}12\left(\frac{8a}{27bR} - T - 6\right)$$

oder $\left(\text{weil } R = \frac{r}{M} \text{ ist}\right)$:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}12\left(\frac{8Ma}{27rb} - T - 6\right);$$

setzen wir nun (im Falle einer associierten Flüssigkeit) xM statt M an der linken Seite, so würde es ganz unbegreiflich sein, warum auch an der rechten die entsprechenden Änderungen nicht gemacht werden.

[3]) Es wäre irrtümlich, zu glauben, dass jede die kritische Temperatur und irgend welche andern messbaren Grössen enthaltende Formel geeignet sei, durch Einsetzen von $\mathfrak{T}$ statt T_k auf die abnormalen Substanzen anwendbar zu werden und daher ein Mittel zur Auffindung von $\mathfrak{T}$ zu geben. Man könnte z. B. versuchen, dazu das Gesetz von Cailletet-Mathias (in reduzierter Form):

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_k} + \frac{\varrho_2}{\varrho_k} = 4 - 2\frac{T}{T_k} \tag{4}$$

zu benutzen; jedoch darf man nicht vergessen, dass die flüssige und die dampfförmige Phase einer associierten Substanz überhaupt verschiedenen Associationsgrad aufweist. Daher steht die Sache so, als ob die Dichten ϱ_1 und ϱ_2 an der linken Seite der letzten Gleichung zu zwei verschiedenen und verschiedene $\mathfrak{T}$ (es sei $\mathfrak{T}_1$ und $\mathfrak{T}_2$) habenden Substanzen angehörten; nun haben wir offenbar kein Recht, an der rechten Seite der Gleichung statt T_k weder $\mathfrak{T}_1$, noch $\mathfrak{T}_2$ einzusetzen. Es verliert also für solche Stoffe die Gleichung (4) ihren Sinn. Bei niedern Temperaturen enthält die Formel (4) nur die Flüssigkeitsdichte ϱ_1 (weil in diesem Falle das die Dampfdichte ϱ_2 enthaltende Glied sehr klein wird und vernachlässigt wer-

wir dazu ein Mittel in der Viskosität. Bereits früher habe ich gezeigt[1]), dass für eine nicht associierte Flüssigkeit die Beziehung gilt:

$$E = \eta T^3 = \text{konst.},$$

wo η die Viskosität, T die absolute Temperatur ist. Für die associierten Stoffe zeigt das Produkt ηT^3 starke Veränderlichkeit mit der Temperatur (d. h. parallel mit der Änderung des Associationsgrades). Hier haben wir also ein empfindliches Merkmal der Association. Von den theoretischen Ansichten von Kamerlingh Onnes[2]) ausgehend, habe ich früher[3]) die konstante Grösse $E = \eta T^3$ durch folgende Beziehung mit den andern für eine Substanz charakteristischen physikalischen Konstanten verknüpft:

$$\frac{T_k^{7/2} \varrho_k^{2/3}}{E M^{1/6}} = B'$$

oder (was nach Guye[4]) auf dasselbe herauskommt):

$$\frac{M^{1/2} T_k^{7/2}}{E (MR)^{2/3}} = B,$$

worin B, B' universale Konstanten sein sollen, MR die molekulare Refraktion bedeutet. Doch weichen die nach diesen Formeln für verschiedene Stoffe berechneten Werte von B, B' zu stark voneinander ab, und es ist interessant, dass die einfachere (empirisch aufgestellte) Formel:

$$F = \frac{T_k^{7/2} \varrho_k^{1/2}}{E} = \text{konst.},$$

oder (was aus dem Vorhergehenden folgt):

$$H = \frac{T_k \varrho_k^{1/7}}{E^{2/7}} = \text{konst.} \tag{5}$$

sich viel besser bewährt. Die folgende Tabelle enthält die Werte von H für zehn Stoffe, für welche T_k, ϱ_k und η besonders sorgfältig bestimmt wurden[5]).

---

den kann); doch wird sie wiederum ungeeignet, zur Ermittlung von $\mathfrak{T}$ zu dienen, weil die Association nur sehr wenig die Flüssigkeitsdichte beeinflusst; man könnte sagen, eine solche Formel sei gegen die Association unempfindlich.

[1]) Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1901, Nr. 1, S. 1.

[2]) Vgl. Kuenen, Die Zustandsgleichung, S. 143 ff.

[3]) Bull. des Nat. de Moscou, 1902, Nr. 3, S. 1; auch Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 119 (1901).

[4]) Ann. Chim. Phys. [6] 21, 209 (1890).

[5]) Die benutzten kritischen Daten stammen von Young (Stoichiometry, S. 182), die Werte von η von Thorpe und Rodger [Philos. Trans. 185 A, 397 (1894)].

Tabelle 1.

Stoff	Wert von H
Isopentan	16·38
Pentan	16·59
Hexan	16·34
Heptan	16·22
Oktan	16·09
Äther	16·71
Methylformiat	16·23
Methylacetat	16·28
Äthylformiat	16·07
Methylpropionat	16·18
Mittel	16·31

Die Formel (5), welche auch folgendermassen geschrieben werden kann:

$$\frac{T_k \varrho_k^{1/7}}{(\eta T^3)^{2/7}} = 16{\cdot}31,$$

gilt nicht für die associierten Flüssigkeiten; das ist ja ganz begreiflich, weil für diese Körper T_k die Bedeutung einer Konstante verliert. Nun liegt nach vorhergesagtem die Vermutung nahe, anzunehmen, dass auch diese Formel an die abnormalen Substanzen angepasst werden könne, indem man statt der konstanten kritischen Temperatur T_k die variable metakritische Temperatur $\mathfrak{T}$ einsetzt. Wir bekommen also für die associierten Flüssigkeiten:

$$\frac{\mathfrak{T} \varrho_k^{1/7}}{(\eta T^3)^{2/7}} = 16{\cdot}31\,. \tag{6}$$

Aus dieser Gleichung kann man leicht $\mathfrak{T}$ berechnen. Leider ist es zu schwierig, die Genauigkeit dieser Berechnung zu schätzen; vermutlich kann die Abweichung des berechneten Wertes von dem wahren in ungünstigen Fällen bis auf einige Prozente steigen.

4. Kennen wir also für eine Substanz die kritische Dichte ϱ_k und das Molekulargewicht M, so können wir für gegebene Temperatur den Associationsgrad berechnen, falls für dieselbe Temperatur die Oberflächenspannung γ und die Viskosität η bekannt sind. In der folgenden Tabelle sind neben den aus Formel (6) erhaltenen Werten von $\mathfrak{T}$ die nach Formel (3) berechneten Werte vom Associationsfaktor x für zwei niedrigere Alkohole und Essigsäure angeführt[1]). Leider liegen die

[1]) Die Zahlen für η sind der zitierten Abhandlung von Thorpe und Rodger (S. 570), die für $\gamma(Mv)^{2/3}$ der Abhandlung von Ramsay und Shields [Proc. Roy. Soc., **56**, 171 (1894)] entnommen. Für ϱ_k habe ich die von Sydney Young in Stoichiometry, S. 182, angeführten Werte benutzt.

Viskositätsbeobachtungen für die genannten Substanzen nur im Intervalle von 0° bis zu dem Siedepunkte unter dem Atmosphärendruck vor; es war also die Berechnung von x nur in diesem Intervalle möglich.

Tabelle 2.

Methylalkohol			Äthylalkohol			Essigsäure		
t	$\mathfrak{T}$	x	t	$\mathfrak{T}$	x	t	$\mathfrak{T}$	x
20	590·1	3·43	20	719·9	4·43	20	700·0	3·47
			40	686·3	4·03	40	679·4	3·18
			60	657·6	3·65	60	666·6	2·99
						80	657·5	2·85
						100	650·6	2·74

Die in dieser Weise bestimmten x-Werte sind bedeutend höher, als die „korrigierten“ Werte von Ramsay-Shields.

5. Für das Wasser ist die kritische Dichte ϱ_k unbekannt; darum ist die Ermittlung von $\mathfrak{T}$ nach der Formel (6) nicht möglich. Man kann aber statt deren die andere (übrigens weniger genaue) Formel aufstellen, indem man in den früher durch H bezeichneten Ausdruck:

$$T_k\left(\frac{\varrho_k}{E^2}\right)^{1/7}$$

anstatt der kritischen Dichte ϱ_k einfach die Dichte ϱ_0 bei 0° oder bei der Zimmertemperatur einsetzt[1]). Auch dann erscheint der Ausdruck als annähernd konstant und gleich ca. 19·4, wie die Tabelle 3 zeigt.

Für die associierten Flüssigkeiten bekommen wir ähnlich wie in 3:

$$\mathfrak{T}\left[\frac{\varrho_0}{(\eta T^3)^2}\right]^{1/7} = 19{\cdot}4\,. \tag{7}$$

6. Aus der letzten Formel habe ich $\mathfrak{T}$ für Wasser berechnet[2]). Die erhaltenen Werte sind zugleich mit den entsprechenden Werten von x in der Tabelle 4 angeführt.

7. Wenn die von mir gemachte Anwendung der Formel (7) zur Auffindung der metakritischen Temperatur des Wassers erlaubt ist, so müssen wir auf Grund der in der letzten Tabelle angeführten Resultate das Verhalten des Wassers als ein eigentümliches bezeichnen. Es war namentlich für die früher untersuchten Stoffe immer $\mathfrak{T} > T_k$, während

---

[1]) Der Grund für eine solche Umformung besteht darin, dass die kritische Dichte von Stoffen mit genügend hoher kritischer Temperatur annähernd dem Drittel der Dichte bei gewöhnlicher Temperatur gleich ist. Vgl. van 't Hoff, Vorles. III. 32; Mathias, op. cit. 10.

[2]) Die Zahlen für η sind der zitierten Abhandlung von Thorpe und Rodger entlehnt.

Tabelle 3.

Stoff	T_k	ϱ_0	E	$T_k\left(\frac{\varrho_0}{E^2}\right)^{1/3}$
Pentan	470·2	0·64539	58400	19·20
Isopentan	460·8	0·63930	57220	18·90
Hexan	507·8	0·67696	80930	19·02
Heptan	539·9	0·70048	102810	18·98
Oktan	569·2	0·71848	127000	18·90
Isomethyläthylen	464·6	0·67037 (15°/15°)	53000	19·80
Diallyl	507·4	0·7074 (0°/0°)	69320	19·99
Methylchlorid	414·5	(0·9523)	46020	19·15
Propylchlorid	494	0·9123 (0°/0°)	88760	18·80
Allylchlorid	513·7	0·9610	83120	20·12
Methylenchlorid	518·1	1·3377 (15°/15°)	109600	19·61
Äthylidenchlorid	527·5	1·2049	122910	19·04
Chloroform	533	1·52637	142520	19·07
Äthylbromid	509	1·4733 (0°/0°)	98520	20·14
Äthyljodid	559·1	1·9795 (0°/0°)	148390	20·53
Methylsulfid	504·2	0·8702	73600	20·11
Äthylsulfid	557·7	0·83672 (0°/0°)	112270	19·61
Äthylsulfhydrat	501	(0·835)	96400	18·39
Acetaldehyd	454·5	0·80092 (0°/0°)	55060	19·46
Aceton	505·8	0·81858	81680	19·41
Diäthyläther	466·8	0·73620	59010	19·36
Äthylpropyläther	506·4	0·7544	79950	19·33
Methylformiat	487·0	1·00319	87410	18·87
Äthylformiat	508·3	0·94802	101130	18·74
Methylacetat	506·7	0·95932	95950	19·00
Methylpropionat	530·4	0·93871	112720	18·93
Toluol	593·6	0·8817 (4°/4°)	141020	19·70
Äthylbenzol	619·4	0·8832 (0°/0°)	159600	19·85
o-Xylol	631·3	0·8932 (0°/0°)	179800	19·58
m-Xylol	617·4	0·8812 (0°/0°)	150800	20·10
p-Xylol	618·6	0·8801 (0°/0°)	153200	20·04
Chlorbenzol	633·0	1·12786	200000	19·69
Brombenzol	670·0	1·52182	290000	19·56
Brom	575·2	3·18828	251200	19·45
			Mittel	19·42

Tabelle 4.

t	$\mathfrak{T}$	x
0	752·3	2·82
20	678·4	2·13
40	635·4	1·73
60	609·1	1·45
80	592·2	1·25
100	581·4	1·10

hier bei Temperaturen, die höher als 40° sind, wir dagegen $\mathfrak{T} < T_k$ finden.

8. Neuerdings hat Goldhammer[1]) eine teils auf der van der Waalsschen Theorie der Kapillarität fussende, teils empirische Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ von der Temperatur T vorgeschlagen, namentlich:

$$\gamma = A \frac{\varrho_k^{2/3}}{M^{2/3} T_k^{1/4}} (T_k - T)^{5/4},$$

worin A für alle Körper annähernd konstant und gleich ca. 5·2 ist. Unter Ersatz von M durch xM, T_k durch $\mathfrak{T}$ ist natürlich auch diese Formel zu demselben Zwecke wie (3) verwendbar.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 602 (1910).

Moskau, Universität.

Internationaler Wert der EMK des Weston-Normalelements.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 4. 12. 10.)

Nach den Beschlüssen der Internationalen Konferenz zu London im Jahre 1908 ist die EMK des Westonelements zurückzuführen auf das durch die Quecksilbereinheit definierte Internationale Ohm und das durch die Niederschlagsmenge im Silbervoltameter definierte Internationale Ampère.

Im Auftrag des in London gewählten Internationalen Komitees wurden im Frühjahr 1910 zu Washington von Vertretern der in Amerika, Deutschland, England und Frankreich bestehenden Staatslaboratorien silbervoltametrische Messungen ausgeführt. Auf Grund dieser Messungen wird von dem Internationalen Komitee für die EMK des mit normalem Merkurosulfat beschickten, nach den in London gegebenen Vorschriften zusammengesetzten Weston-Normalelements[1]) der Wert 1·0183 Int. Volt bei 20° C vom 1. Januar 1911 ab zur Annahme empfohlen.

Von diesem Zeitpunkt an wird der genannte Wert den Messungen in der Reichsanstalt zugrunde gelegt werden[2]).

E. Warburg.

---

[1]) Enthaltend einen Bodenkörper von festem Kadmiumsulfat, $8/3\,H_2O$.

[2]) Bisher wurde in Deutschland als Wert für das Weston-Normalelement die Zahl 1·0186 Volt bei 20° C benutzt. Die durch die Neufestsetzung herbeigeführte Änderung der Spannungseinheit beträgt aber nicht, wie man glauben könnte, 0·0003 Volt, sondern weniger. Das rührt z. T. daher, dass das Merkurosulfat der neuen Elemente eine etwas geringere elektromotorische Kraft ergibt als dasjenige der bisherigen Spannungsnormale der Reichsanstalt. Für wissenschaftliche Messungen von hoher Genauigkeit dürfte es sich empfehlen, die dabei benutzten Normalelemente durch eine Nachprüfung bei der Reichsanstalt auf die neue Spannungseinheit beziehen zu lassen.

Zur Frage der periodischen Reaktionen.

Von

Julius Hirniak.

(Eingegangen am 22. 11. 10.)

Herr A. Lotka hat im Aprilheft des 72. Bandes dieser Zeitschrift einen Artikel unter dem Titel: „Zur Theorie der periodischen Reaktionen", veröffentlicht. Ich habe erst vor kurzem diese Publikation gelesen und komme infolgedessen erst jetzt dazu, darauf hinzuweisen, dass ich bereits vor einiger Zeit mich mit derselben Frage beschäftigt habe; meine erste diesbezügliche Notiz ist in der „Sammlung der math.-naturwiss.-med. Sektion"[1]), Bd. XII, 1908, der Ševčenko-Gesellschaft der Wissenschaften in Lemberg in ruthenischer Sprache unter dem Titel: „Die periodischen chemischen Reaktionen", erschienen. Im Bd. XIII derselben Sammlung habe ich später in meinen „Bemerkungen zu den Gleichungen der mono- und bimolekularen chemischen Kinetik" die Frage gelegentlich abermals berührt.

Da meine Arbeiten in andern Sprachen bisher nicht referiert worden sind, dürften sie wohl allgemein unbekannt geblieben sein. Es zeigt sich aber, dass die Frage unabhängig von verschiedenen Seiten in Angriff genommen wird, was vielleicht etwas für ihre Aktualität spricht.

Ich halte es nun für zweckmässig, meine erstgenannte Publikation hier zunächst ausführlich zu referieren, um dann einige Worte über die Arbeit des Herrn A. Lotka hinzuzufügen.

Auf die Möglichkeit (sogar Notwendigkeit) einer periodischen chemischen Reaktion habe ich loc. cit. an dem Beispiele einer monomolekularen gegenseitigen Umwandlung dreier Isomeren

$$M_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} M_2, \quad M_2 \overset{k_3}{\longrightarrow} M_3, \quad M_3 \overset{k_4}{\longrightarrow} M_2, \quad M_1 \overset{k_6}{\longrightarrow} M_3, \quad M_3 \overset{k_5}{\longrightarrow} M_1$$

hingewiesen. Das kinetische System der Differentialgleichungen wurde für diesen Fall schon längst von Prof. Wegscheider integriert[2]).

[1]) Zbirnyk mat.-pryr.-lik. Sekcyji.

[2]) „Über simultane Gleichgewichte usw.", Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 268 (1902).

Wenn wir mit ξ_1, ξ_2, ξ_3 die Konzentrationsabnahmen der Substanzen M_1, M_2, M_3, mit k_1, k_2, ... k_6 die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten und schliesslich mit A_1, A_2, A_3 die entsprechenden Anfangskonzentrationen bezeichnen, so lautet das kinetische Integralsystem der Umwandlung:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{1}{\lambda'-\lambda''}\left[\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t}-1)-\frac{\lambda' T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t}-1)\right]\\
\xi_2 &= \frac{1}{\lambda'-\lambda''}\left[-\frac{T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t}-1)+\frac{T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t}-1)\right]\\
\xi_3 &= \frac{1}{\lambda'-\lambda''}\left[-(\lambda''-1)\frac{T'}{\vartheta'}(e^{-\vartheta' t}-1)+(\lambda'-1)\frac{T''}{\vartheta''}(e^{-\vartheta'' t}-1)\right]
\end{aligned}\right\}\ (A)$$

in welchem die folgenden Abkürzungen eingeführt worden sind:

$$T_1 = (k_1+k_6)A_1 - k_2A_2 - k_5A_3,$$
$$T_2 = -k_1A_1 + (k_2+k_3)A_2 - k_4A_3,$$
$$S_1 = k_1+k_5+k_6, \quad S_2 = k_2+k_3+k_4,$$
$$\vartheta' = \frac{S_1+S_2}{2} + \sqrt{\frac{(S_1-S_2)^2}{4}+(k_1-k_4)(k_2-k_5)},$$
$$\vartheta'' = \frac{S_1+S_2}{2} - \sqrt{\frac{(S_1-S_2)^2}{4}+(k_1-k_4)(k_2-k_5)},$$
$$\lambda' = \frac{k_2-k_5}{S_2-\vartheta'}, \quad \lambda'' = \frac{k_2-k_5}{S_2-\vartheta''},$$
$$T' = T_1+\lambda' T_2, \quad T'' = T_1+\lambda'' T_2.$$

Es müssen hier alle sechs Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2, ... k_6 positive Werte haben, wenn die Umwandlung ihren Charakter beibehalten soll.

Es ist nun ferner leicht einzusehen, dass in diesen Integralen komplexe Werte für ϑ' und ϑ'' eintreten können. Bei der völligen Willkür der Werte k_1, k_2 ... usw. (in den Grenzen von 0 bis ∞) kann es oft vorkommen, dass der Ausdruck unter dem Quadratwurzelzeichen:

$$\frac{(S_1-S_2)^2}{4}+(k_1-k_4)(k_2-k_5)$$

negativ wird. Ein Zahlenbeispiel ist leicht anzugeben. Setzen wir $k_1 = k_5 = 1$, $k_3 = 2$, $k_2 = k_6 = 20$, $k_4 = 30$ ein, so ergibt sich für den besprochenen Ausdruck der Wert -326. Infolge des Zusammenhanges der Symbole ϑ' und ϑ'' mit den weitern Ausdrücken λ', λ'', T' und T'' werden aber gegebenenfalls sämtliche Ausdrücke des Integralsystems (A) komplex.

Ohne die Wahrscheinlichkeitsrechnung in Anspruch zu nehmen, dürfen wir wohl vermuten, dass der einzigen Bedingungsgleichung zwischen den sechs Geschwindigkeitskonstanten

$$\frac{(k_1 + k_5 + k_6 - k_2 - k_3 - k_4)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5) < 0$$

ein relativ grosser Wertbereich zukommt, dass somit die Chancen für das Eintreten des kritischen singulären Falles, wo alles in den Integralen imaginär wird, auch ziemlich gross sind.

Wir würden also auf einen imaginären Vorgang stossen.

Es ist aber klar, dass hier der Fall ganz analog dem einer elektrischen Entladung ist, wo der Vorgang je nach den Werten der massgebenden Faktoren einmal aperiodisch verläuft, das andere Mal sich in gedämpfte Sinusschwingungen auflöst. Falls nicht eine noch etwa unbekannte Gesetzmässigkeit das Negativwerden des Ausdrucks unter dem Quadratwurzelzeichen verhindert, ist nicht einzusehen, was man dieser Schlussfolgerung entgegen zu halten hätte.

Das ist ja so selbstverständlich, dass der weitere Rechnungsbeweis vielleicht überflüssig ist. Aber abgesehen von der prinzipiellen Notwendigkeit will ich doch auch hier die einfache Transformation andeuten, auf Grund derer das Integralsystem (A) von sämtlichen komplexen Werten befreit und in die Form der Sinusfunktionen gebracht werden kann.

Dies dürfte wohl auch die Frage etwas greifbarer gestalten.

Bezeichnen wir:

$$\frac{S_1 + S_2}{2} = a, \quad k_2 - k_5 = k, \quad S_2 = S,$$

$$\sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)} = b\,i,$$

so folgt zunächst:

$$\vartheta' = a + bi, \quad \lambda' = \frac{k}{S - (a + bi)}, \quad \lambda' - \lambda'' = \frac{2k\,bi}{(S - a)^2 + b^2},$$

$$\vartheta'' = a - bi, \quad \lambda'' = \frac{k}{S - (a - bi)},$$

wobei $i = \sqrt{-1}$ ist.

Ferner ist:

$$T' = T_1 + \frac{k}{S - a - bi} T_2 = \frac{T_1 S + k T_2 - T_1 a - T_1 bi}{(S - a) - bi},$$

oder, indem wir weiter einführen:

$$T_1 S + k T_2 - T_1 a = \alpha, \quad S - a = \alpha', \quad T_1 b = \beta,$$

auch:

$$T' = \frac{\alpha - \beta i}{\alpha' - bi},$$

und ganz analog:

$$T'' = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha' + bi}.$$

Rechnen wir nun die Ausdrücke $\frac{T'}{\vartheta'}$ und $\frac{T''}{\vartheta''}$ aus. Der erste von ihnen:

$$\frac{T'}{\vartheta'} = \frac{\alpha - \beta i}{(\alpha' - bi)(a + bi)} = \frac{\alpha - \beta i}{(\alpha' a + b^2) + (\alpha' b - ab)\, i}$$

ergibt nach dem weitern Abkürzen:

$$\alpha' a + b^2 = \alpha'', \quad \alpha' b - ab = \beta'$$

den Wert

$$\frac{\alpha - \beta i}{\alpha'' + \beta' i},$$

und der zweite ebenso:

$$\frac{T''}{\vartheta''} = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha'' - \beta' i},$$

woraus wieder folgt:

$$\frac{T'}{\vartheta'} - \frac{T''}{\vartheta''} = - \frac{2(\alpha'' \beta + \alpha \beta')\, i}{\alpha''^2 + \beta'^2}.$$

Wenn wir so weiter vorgehen:

$$\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} = \frac{k}{(\alpha' + bi)} \frac{T'}{\vartheta'} = \frac{k}{(\alpha' + bi)} \frac{(\alpha - \beta i)}{(\alpha'' + \beta' i)}$$

kommen wir bei dem gleichzeitigen Abkürzen:

$$S' = \alpha' \alpha'' - b\beta', \quad S'' = \alpha' \beta' + b\alpha''$$

zu:

$$\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} = \frac{k\alpha - k\beta i}{S' + S'' i}$$

und ebenso:

$$\frac{\lambda' T''}{\vartheta''} = \frac{k\alpha + k\beta i}{S' - S'' i}$$

Betrachten wir jetzt die exponentiellen Ausdrücke $e^{-\vartheta' t}$ und $e^{-\vartheta'' t}$. Wenn wir in dieselben die Werte für ϑ' und ϑ'' einsetzen, kommen wir auf Grund der Bezeichnung:

$$e^{-at} \cos bt = \varphi,$$
$$e^{-at} \sin bt = \chi$$

zu ganz neuen Formen:

$$e^{-\vartheta' t} = e^{-(a + bi)t} = e^{-at}(\cos bt - i \sin bt) = \varphi - i\chi,$$
$$e^{-\vartheta'' t} = e^{-(a - bi)t} = e^{-at}(\cos bt + i \sin bt = \varphi + i\chi.$$

Daraus folgt:

$$\frac{T''}{\vartheta''} e^{-\vartheta'' t} - \frac{T'}{\vartheta'} e^{-\vartheta' t} = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha'' - \beta' i}(\varphi + i\chi) - \frac{\alpha - \beta i}{\alpha'' - \beta' i}(\varphi - i\chi).$$

Indem wir nun die rechte Seite der letzten Gleichung auf den gemeinsamen Nenner $\alpha''^2+\beta'^2$ bringen, bekommen wir für den Zähler das ganz symmetrische Polynom:

$$\alpha\alpha''\varphi+\beta\alpha''\varphi i+\alpha''\alpha\chi i+\alpha''\beta\chi i^2+\alpha\beta'\varphi i+\beta\beta'\varphi i^2+\alpha\beta'\chi i^2+\beta\beta'\chi i^3,$$
$$-\alpha\alpha''\varphi+\beta\alpha''\varphi i+\alpha''\alpha\chi i-\alpha''\beta\chi i^2+\alpha\beta'\varphi i-\beta\beta'\varphi i^2-\alpha\beta'\chi i^2+\beta\beta'\chi i^3,$$

oder gleich:

$$2i\,[(\beta\alpha''+\alpha\beta')\varphi+(\alpha\alpha''-\beta\beta')\chi].$$

Das Resultat lautet also:

$$\frac{T''}{\vartheta''}e^{-\vartheta'' t}-\frac{T'}{\vartheta'}e^{-\vartheta' t}=2i\,\frac{(\beta\alpha''+\alpha\beta')\varphi+(\alpha\alpha''-\beta\beta')\chi}{\alpha''^2+\beta'^2}.$$

Auf demselben Wege kommen wir zu:

$$\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'}e^{-\vartheta' t}-\frac{\lambda' T''}{\vartheta''}e^{-\vartheta'' t}=-2ki\,\frac{(\beta S'+\alpha S'')\varphi+(\alpha S'-\beta S'')\chi}{S'^2+S''^2}$$

und:

$$\frac{\lambda' T''}{\vartheta''}-\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'}=\frac{2ki}{S'^2+S''^2}(\beta S'+\alpha S'').$$

Wir sind jetzt im Besitze aller entsprechend umgerechneten Glieder des Integralsystems (A), wofür wir also nötigenfalls sofort glatt niederschreiben können:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{(S-a)^2+b^2}{b}\cdot\frac{1}{S'^2+S''^2}[(\beta S'+\alpha S'')(1-\varphi)-(\alpha S'-\beta S'')\chi]\\
\xi_2 &= \frac{(S-a)^2+b^2}{k.b}\cdot\frac{1}{\alpha''^2+\beta'^2}[(\beta\alpha''+\alpha\beta')(\varphi-1)+(\alpha\alpha''-\beta\beta')\chi]\\
\xi_3 &= \frac{(S-a)^2+b^2}{b}\left\{\frac{1}{S'^2+S''^2}[(\beta S'+\alpha S'')(\varphi-1)+(\alpha S'-\beta S'')\chi]\right.\\
&\quad\left.+\frac{1}{k}\cdot\frac{1}{(\alpha''^2+\beta'^2)}[(\beta\alpha''+\alpha\beta')(1-\varphi)-(\alpha\alpha''-\beta\beta')\chi]\right\}
\end{aligned}\right\}\quad (B)$$

Das Ausnumerieren eines Zahlenbeispiels ist hier umständlich. Für die Werte (absichtlich für die kurze Schwingungsdauer gewählt):

$$k_1=k_3=k_5=1,\quad k_4=501,\quad k_2=601,\quad k_6=2196{\cdot}426$$

erhält man: $a=1650{\cdot}713,\quad b=1.$

Nehmen wir noch $A_1=1{\cdot}3684$, $A_2=5$, $A_3=0{\cdot}0001$ hinzu. Dabei sind solche Einheiten zu verstehen, dass die Lösung, welche $A_1+A_2+A_3$ enthält, verdünnt bleibt. Nach dem Einsetzen folgt:

$$\begin{aligned}
\xi_1 &= 0{\cdot}6636-0{\cdot}6636e^{-1650t}(\cos t+1{\cdot}647\sin t),\\
\xi_2 &= 2{\cdot}428\ \ -2{\cdot}428e^{-1650t}\ (\cos t+410\sin t),\\
\xi_3 &= -3{\cdot}0916+0{\cdot}6636e^{-1650t}(\cos t+1{\cdot}647\sin t),\\
&\quad +2{\cdot}428e^{-1650t}\ (\cos t+410\sin t).
\end{aligned}$$

Da $b = 1$ ist, ist hier die Schwingungsdauer kurz, und die Amplituden, wegen $a = 1650^0$, sind ausserordentlich stark gedämpft. Der Vorgang spielt sich hier praktisch ganz aperiodisch ab, da von der ersten Exkursion an die Schwingung vollständig vernichtet wird. Trotz meiner ursprünglichen Absicht habe ich weitere Beispiele nicht durchgerechnet [1]), es scheint mir aber, dass mit dem Anwachsen von b und passendem Kleinwerden von a „günstigeres" zu erwarten ist. Aus dem gegebenen Falle ist noch zu entnehmen:

für $t = 0$, $A_1 = 1{\cdot}3684$, $A_2 = 5{\cdot}0$, $A_3 = 0{\cdot}0001$,
„ $t = \infty$, $A_1 = 0{\cdot}7048$, $A_1 = 2{\cdot}572$, $A_3 = 3{\cdot}0917$.

Ferner ist ganz allgemein, weil:

$$a = \frac{\Sigma k}{2} \quad \text{und} \quad b = \left| \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{2} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)} \right|$$

leicht zu erkennen, dass:

1. der Vorgang unter keiner Bedingung ungedämpft sein kann,
2. der Wert der Schwingungsdauer und der Dämpfung von den Anfangskonzentrationen unabhängig ist.

Zum Schluss habe ich noch folgendes zu bemerken:

Mein Beispiel ist einfacher und zufälligerweise radikaler, als das von Herrn A. Lotka, und zwar deshalb, weil es sich auf eine periodische Reaktion in homogenem Systeme bezieht, und eine solche ist bis jetzt noch vollständig unbekannt.

Der Fall, welchen Herr A. Lotka behandelt, ist vielleicht in dieser Beziehung aktueller, da wir einer Theorie der periodischen Reaktionen für heterogene Systeme, ich möchte sagen, dringend benötigen.

Formell betrachtet, liegen die Umstände günstiger in meinem Beispiel, da hier die Periodizität in „endlichem" Gange vorausgerechnet wird, während dieselbe im Falle des Herrn Lotka auf das unendlich kleine Konzentrationsgebiet unmittelbar an der Gleichgewichtsgrenze beschränkt ist.

Auch wollen mir einige Vernachlässigungen in der Rechnung des Herrn Lotka nicht ganz einwandfrei erscheinen; da aber ihre Diskussion zu weit führen würde, will ich lieber darauf verzichten, bis weitere Untersuchung auf diesem Gebiete ihre Erörterung wichtig erscheinen lässt.

[1]) Ich hatte ursprünglich die Absicht, systematisch die Rechnung für verschiedene typische Zahlenkombinationen durchzuführen, aber es erwies sich die Arbeit als so mühsam, dass ich davon abgesehen habe.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, November 1910.

Mischkristalle bei flüssig-kristallinischen Stoffen und die Phasenlehre.

Entgegnung an Herrn O. Lehmann.

Von

Ada Prins.

(Eingegangen am 21. 11. 10.)

Vor einiger Zeit hat O. Lehmann[1]) meine Arbeit über flüssige Mischkristalle[2]) einer Kritik unterzogen, von welcher ich im folgenden einige Punkte richtig stellen möchte.

Lehmanns Bemerkungen lassen sich in zwei Gruppen zergliedern; die eine bezieht sich auf die Bedeutung der Phasenlehre für die Frage von den flüssigen Kristallen im allgemeinen, die andere speziell auf meine experimentellen Untersuchungen.

Was den ersten Punkt anbelangt, so behauptet Lehmann, dass andere und ich mit Hinblick auf die Phasenlehre zu völliger Ablehnung der Ansichten Lehmanns und der Existenz verschiedener flüssig-kristallinischen Modifikationen gelangt sind. Diese Behauptung steht aber in völligem Widerspruch mit den Tatsachen. Schon De Kock[3]) hat Mischkristalle flüssiger Kristalle untersucht, und aus seiner Arbeit hat sich gezeigt, dass die flüssigen Kristalle als einheitliche Phasen aufzufassen sind, und dass bei den flüssigen Mischkristallen dieselben Typen zu erwarten sind wie bei den festen. Ebenso liess sich erwarten, dass die flüssigen Kristalle mit mehrern Modifikationen sich ähnlich wie die enantiotropen und monotropen festen Kristalle verhalten würden. Ja sogar konnte man hoffen, dass die Gemische mit Paraazoxyphenetol Erscheinungen bieten würden, die bei den festen Mischkristallen vergeblich gesucht waren. Deshalb gab ich in meiner oben zitierten Abhandlung eine Übersicht der theoretisch möglichen Haupttypen von Mischkristallen. Hätte ich vom Anfange an die Existenz mehrerer flüssig-kristallinischen Modifikationen für unmöglich gehalten, so hätte ich mir nicht die Mühe genommen, theoretisch die möglichen Typen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 598 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 688 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 129 (1904).

auszuarbeiten, noch weniger mich so lange Zeit mit experimentellen Arbeiten bemüht. Das wäre eine zu törichte Arbeit gewesen! A priori war ich also nicht im mindesten zur Ablehnung geneigt. Weil das Experiment aber nicht zu denselben Resultaten führte, wie Lehmann mit seinen Untersuchungen erhielt, konnte ich nicht auf die Existenz zweier Modifikationen schliessen, und hatte ich andere Erscheinungen zu deuten. Dass dieses theoretisch unrichtig geschah, muss ich ausdrücklich widersprechen. Und auf die blosse Behauptung Lehmanns (S. 670): „Welcher Art diese (quantitative) Aufklärung ist, zeigt am besten die Arbeit von Ada Prins, welche unter den denkbar günstigsten Umständen unter bester Anleitung ausgeführt ist. Meiner Ansicht nach kann die Häufung von theoretisch unrichtig gedeutetem Zahlenmaterial wohl zur Verwirrung, nicht aber zur Aufklärung der Erscheinungen beitragen", muss ich erwidern mit der Frage, wo er in meiner theoretischen Arbeit Fehler gefunden hat, und weshalb er diese nicht „zur Aufklärung" korrigiert hat.

Ich möchte hier sogar noch einmal betonen, dass die Frage von den flüssigen Kristallen nur von quantitativen Untersuchungen, welche eine theoretische Prüfung bestehen, gelöst werden kann. Haben doch sowohl die Arbeit von De Kock als die meinige Resultate ergeben, welche eine wichtige Stütze für die Auffassung, dass flüssige Kristalle einphasige Gebilde sind, liefern. Dass auch andere den grossen Wert quantitativer Untersuchungen anerkennen, zeigt sich aus der Behauptung Nernsts[1]): „Die Häufung rein qualitativer mikroskopischer Beobachtungen scheint für eine Vertiefung unserer Kenntnisse ziemlich wertlos."

Was den zweiten Punkt, die Kritik meiner experimentellen Arbeit, anbelangt, will ich das Folgende bemerken.

1. S. 600 sagt Lehmann: „Was die Existenz zweier verschiedener flüssig-kristallinischer Modifikationen derselben Substanz und deren beschränkte Mischbarkeit anbelangt, so gelangte Ada Prins, wie bei der Mangelhaftigkeit ihrer Untersuchungsmethoden — die Beschreibung meiner Methoden, welche in dem Buche Molekularphysik gegeben ist, ist ihr anscheinend unbekannt geblieben — nicht anders erwartet werden kann, zu mindestens zweifelhaftem Resultat." Wenn ich diese Bemerkung von Lehmann analysiere, so könnte ich den Schluss ziehen, dass Lehmann nur seine Methoden als die richtigen anerkennt, ja sogar denkt, dass diese, wenn nicht gefolgt, unbekannt sein müssen. Worin übrigens die Mangelhaftigkeit meiner Methoden

[1]) Theoret. Chemie, 6. Aufl., 637 (1909).

besteht, wird nicht näher angegeben. Ich stellte makroskopisch-thermische Versuche an und verifizierte diese Beobachtungen mikroskopisch. Weil ich nicht beabsichtigte, die Form und die Eigenschaften der einzelnen Kristalle zu studieren, sondern zu untersuchen, ob enantiotrope oder monotrope Umwandlungen stattfanden, waren meine Methoden daraufhin gerichtet, dass die Temperatur konstant gehalten werden konnte, und dass Gewissheit bestand, dass die Komponenten innig gemischt waren. Deshalb wurden die beiden Substanzen in einem Reagensröhrchen zusammengeschmolzen und kräftig gerührt, um homogene Mischung herbeizuführen. Jedesmal wurde eine Probe einer solchen Mischung mikroskopisch untersucht. Es ist sehr zu bezweifeln, ob man ohne diese Vorsichtsmassregeln Gleichgewichte erreicht. Dass es nicht leicht ist, Gewissheit zu erlangen, ob Gleichgewicht vorliegt, erkennt übrigens Lehmann selber an, wenn er S. 609 sagt: „Der unregelmässige Verlauf erklärt sich daraus, dass Sättigunstemperaturen unter dem Mikroskop deshalb schwierig zu bestimmen sind, weil die Flüssigkeit nicht umgerührt werden kann."

2. Die Kritik Lehmanns richtet sich weiter gegen meine Auffassung der Farbenerscheinungen. In meiner Abhandlung (loc. cit.) schreibe ich S. 713: „Jedenfalls kann man über die Ursache der auftretenden Farben noch nichts mit Bestimmtheit sagen", während auf S. 717 steht: „Ich glaube aber, dass man diesen Farbenerscheinungen keine chemische Bedeutung zuerkennen darf." Diese Auffassung stützt sich auf folgende Überlegungen: Erstens sei darauf aufmerksam gemacht, dass Lehmann selber seine Erklärung von den Farbenerscheinungen durch die Lösung der einen Modifikation in der andern als einen Versuch betrachtet hat (S. 621); ein solcher Versuch muss dann doch von andern Tatsachen bestätigt werden. Z. B. müssen die Konsequenzen der Annahme verifiziert werden, und das ist es eben, was ich versucht habe, jedoch mit negativem Erfolge; in den von mir studierten T-X-Diagrammen machen sich keine zwei Formen bemerkbar. Die Lehmannsche Auffassung wird dadurch mindestens zweifelhaft. Man wird daher andere Erklärungsweisen in Erwägung ziehen müssen. Es sind schon zwei Annahmen gemacht worden: entweder lassen die Farben sich deuten wie diejenigen von Christiansen[1]), oder sie kommen zustande durch eine ähnliche Sphärolithstruktur, wie Jaeger[2]) bei dem Phytosterylpropionat fand.

3. Die obengenannten Farbenerscheinungen werden, wie Lehmann

[1]) Siedentopf, zitiert von Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 766 (1906).

[2]) Kön. Akad. d. Wiss. Amsterdam, 24. Nov. 1906.

behauptet, durch die Auflösung der Modifikation I in II verursacht, und je mehr man sich der Umwandlungstemperatur nähert, desto grösser wird der Gehalt der flüssigen Mischkristalle der beiden Modifikationen an Modifikation I, bzw. II.

Diese Auffassung habe ich in meiner Abhandlung als einen Widerspruch gegen die Phasenlehre bezeichnet. Es sei Herrn Lehmann zugegeben, dass diese Behauptung zu stark ist, obgleich ich betonen möchte, dass die Phasentheorie bis jetzt nur die Umwandlung der Modifikationen bei bestimmter Temperatur und nicht die vorherige Auflösung derselben angenommen hat. Diese bewährte Auffassung kann man nur verlassen, wenn triftige Gründe dafür angegeben werden. Dies war meines Erachtens bei Lehmanns Arbeit nicht der Fall. Erst vor kurzem hat Prof. Smits[1]) eine neue Theorie der Allotropie entwickelt, in welcher die Lehmannsche Auffassung eine Stütze findet.

Zum Schlusse will ich nur kurz das von Lehmann studierte System Cholesterylcaprinat—Paraazoxyanisol besprechen. Das von ihm erhaltene Diagramm ergibt kaum eine Ähnlichkeit mit den von mir festgestellten, und es erhebt sich daher der Verdacht, dass diese Erscheinungen theoretisch unrichtig gedeutet sind. Dieser Verdacht wird sehr verstärkt, wenn man sieht, dass die von Lehmann angegebenen Kurven im allgemeinen mindestens auf der einen Seite frei enden (S. 609). Ich werde aber jetzt nicht weiter hierauf eingehen, da ich eine experimentelle Untersuchung von diesem System vorgenommen habe, über die ich später berichten werde.

---

[1]) Kön. Akad. d. Wiss. Amsterdam, 11. April 1910.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität.
November 1910.

Eine Bemerkung zum Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.

Von

Jan Šebor.

(Eingegangen am 24. 11. 10.)

Im Jahre 1894 hat Bredig[1]) eine wichtige Arbeit über die Hydrolyse von Salzen schwacher Basen veröffentlicht, in welcher er den Zusammenhang der hydrolytischen Spaltung mit der Leitfähigkeit feststellte. Im folgenden will ich eine Folgerung aus dieser Arbeit mathematisch darlegen.

Wenn wir nach der von van Laar eingeführten Weise ein Mol des Elektrolyten der einwertigen Ionen M_1S_1 in σ Molen des Elektrolyten M_2S_2 lösen, und es tritt eine Wechselwirkung ein, so erhalten wir die Gleichung:

$$\begin{array}{cccc} M_1S_1 + & M_2S_2 \rightleftarrows & M_1S_2 + & M_2S_1 \\ \alpha_1(1-x) & \alpha_2(\sigma-x) & \alpha_3 x & \alpha_4 x \end{array}$$

Der hydrolysierte Anteil sei x, die Dissociationsgrade α_1, α_2, α_3, α_4. Es sei die Summe aller Bestandteile des Systems mit n bezeichnet; sodann sind die Konzentrationen der Ionen und der nichtdissociierten Anteile:

$$\overset{+}{c_1} = \frac{\alpha_1(1-x)+\alpha_3 x}{n}, \quad \overset{+}{c_2} = \frac{\alpha_2(\sigma-x)+\alpha_4 x}{n}$$

$$\overset{-}{c_1} = \frac{\alpha_1(1-x)+\alpha_4 x}{n}, \quad \overset{-}{c_2} = \frac{\alpha_2(\sigma-x)+\alpha_3 x}{n} \quad \text{usw.}$$

$$c_1 = \frac{(1-\alpha_1)(1-x)}{n}, \quad c_2 = \frac{(1-\alpha_2)(\sigma-x)}{n}.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetze folgt dann:

$$\frac{\overset{+}{c_1}\cdot\overset{-}{c_1}}{c_1} = \frac{[\alpha_1(1-x)+\alpha_3 x][\alpha_1(\alpha_1-x)+\alpha_4 x]}{(1-\alpha_1)(1-x)n} = K.$$

Für den Fall, dass $\alpha_3 \simeq \alpha_4 \simeq 1$ ist, folgt:

$$\frac{[\alpha_1(1-x)+x]^2}{(1-\alpha_1)(1-x)}\frac{1}{n} = K \quad \text{und:} \quad \frac{[\alpha_1+x(1-\alpha_1)]^2}{(1-\alpha_1)(1-x)}\frac{1}{n} = K,$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 321 (1894).

und nur dann, wenn $x = 0$ ist, erhalten wir:

$$\frac{a_1^2}{1 - a_1} \frac{1}{n} = K$$

das Verdünnungsgesetz von Ostwald.

Somit ist das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ein Grenzgesetz, welches dann Gültigkeit hat, wenn keine Umsetzung zwischen den Elektrolyten des Gemisches eintreten kann. Dieser Fall jedoch ist dann vorhanden, wenn beide Elektrolyte entweder das Kation oder das Anion gemeinsam haben, z. B. bei Säuren und Basen in Wasser.

Dass starke Säuren und Basen diesem Gesetze nicht folgen, dürfte darin seinen Grund haben, dass beim Lösen tiefgreifende Wandlungen eintreten, wie aus der hohen Wärmeentwicklung ersichtlich ist.

Prag, K. K. Kunstgewerbeschule, 17. Nov. 1910.

Das Merkurosulfat als Depolarisator im Weston- und Clarkschen Normalelement.

Von

P. J. H. van Ginneken.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 10.)

1. Mehrere Eigenschaften des Merkurosulfats machen es zu einem sehr geeigneten Depolarisator. Dementsprechend kommt es in den beiden wichtigsten Normalelementen zur Verwendung und dürfte darin nicht leicht durch einen andern Stoff zu ersetzen sein.

Die Darstellung des reinen Salzes ist seit dem Augenblicke, wo Clark[1]) es in die Elektrochemie einführte, mehrmals Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

So studierte Lord Rayleigh[2]) die Abweichungen der E.K. des Clarkschen Elementes, die von saurem oder unreinem Merkurosulfat hervorgerufen wurden; Kahle[3]) und viele andere studierten diese Erscheinungen später mehrmals. Im Jahre 1901 lenkten Jaeger und Lindeck[4]) aufs neue die Aufmerksamkeit auf die Abweichungen zwischen Elementen, die mit verschiedenen, sehr reinen Präparaten (Kahlbaum, bzw. Merck) hergestellt waren. Eine neue Phase tritt ein durch die Publikationen von von Steinwehr[5]). Dieser glaubt, die Differenzen der E.K., die von verschiedenen Präparaten des Merkurosulfats verursacht werden, auf Unterschiede in der Korngrösse der Kristalle zurückführen zu müssen. Er fertigte Ketten an, deren beide Quecksilberelektroden mit Merkurosulfat verschiedener Herkunft überschichtet waren. Als Elektrolyt kam eine gesättigte Kadmiumsulfatlösung zur Verwendung. Zwei Präparate (Kahlbaum, bzw. Merck), die elektromotorische Differenzen aufwiesen, zeigten bei mikroskopischer Untersuchung einen deutlichen Unterschied in der Grösse der Kristalle. Möglicher-

---

[1]) Phil. Trans. **163**, 13 (1873).

[2]) Phil. Trans. **176**, 781 (1886).

[3]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Ann. **51**, 174 (1894).

[4]) Zeitschr. f. Instrum. **21**, 65 (1901); Ann. d. Physik [4] **5**, 1 (1901).

[5]) Zeitschr. f. Instrum. **25**, 205 (1905); Z. f. Elektroch. **12**, 578 (1906).

weise war der Unterschied der Löslichkeit von grossen und kleinen Kristallen die Ursache des verschiedenen elektromotorischen Verhaltens. Die Richtung der beobachteten Abweichungen war mit dieser Auffassung in Übereinstimmung. Durch Zerreiben des gröbern Präparates wurde dementsprechend die Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen, die erst 0·5 Millivolt war, auf 0·1 bis 0·2 Millivolt herabgesetzt. Nach von Steinwehr könnte man also konstantere Werte erhalten bei Verwendung grösserer Kristalle, da bei diesen die Kristallgrösse einen geringern Einfluss auf die Löslichkeit ausübt.

Er stellte diese grössern Kristalle dar, indem er Lösungen von Merkuronitrat und Natriumsulfat bei 80 bis 100° langsam zueinander fliessen liess.

Elemente, in denen sich auf der einen Seite das feine, auf der andern das in dieser Weise hergestellte Sulfat befand, hatten eine E. K. von 0·6 Millivolt, aber waren „sehr verschieden und inkonstant[1]).

von Steinwehr glaubte dies zunächst dem Vorhandensein kleiner Kristalle zwischen den grössern zuschreiben zu müssen, später der ungenügenden Löslichkeit der grossen Kristalle; infolgedessen wären sie dann nicht imstande, „die Konzentration an der Elektrode dauernd auf dem Sättigungsgrad zu erhalten“[2]). Er beschreibt dann eine Methode zur Darstellung von Kristallen mittlerer Grösse. Zum Schlusse weist er nach, dass isomorphe Beimischungen in den durch Fällung erhaltenen Präparaten nicht vorhanden waren.

Theoretisch ist es vollkommen richtig, dass, ceteris paribus, ein Stoff in feiner Zerteilung eine grössere Löslichkeit aufweisen wird, als wenn er in grössern Kristallen vorliegt. Das Studium dieser Erscheinung lässt sich bis dahin nur auf experimentellem Wege ausführen. So viel wissen wir indes, dass die Kristalle sehr klein sein müssen, damit die Abweichungen einen messbaren Wert aufweisen. von Steinwehr hätte somit den experimentellen unmittelbaren Beweis liefern müssen, dass dem bei den von ihm benutzten Präparaten tatsächlich so ist; dann würde der von ihm vertretene Standpunkt eine reelle Grundlage gehabt haben. Dass der Unterschied in der Korngrösse des Merkurosulfats Einfluss hat auf die E. K. einer Kette, lässt sich nämlich auch auf andere Weise als durch das Heranziehen einer Löslichkeitsänderung erklären. Hulett[3]) gibt nämlich vom Standpunkte seiner Hydrolysetheorie eine plausible Erklärung der Tatsache, dass die Ketten

[1]) Z. f. Elektroch. **12**, 580 (1906).

[2]) Siehe dagegen Hulett, Phys. Rev. **27**, 360 (1908).

[3]) Phys. Rev. **27**, 360 (1908).

mit grobkörnigem Merkurosulfat keine konstante E. K. aufweisen. Selbst wenn wir es vorläufig dahingestellt lassen, ob Huletts Standpunkt vollständig richtig ist, so ergibt sich doch auf jeden Fall, dass die Versuche von von Steinwehr kein bindendes Versuchsmaterial für die von ihm vertretene Ansicht liefern.

Ausserdem aber ist dieses Material, das er in seinen beiden Veröffentlichungen als Grundlage seines nicht direkten Beweises bringt, ein nicht sehr ausgedehntes. Demgegenüber steht ein reichhaltiges Versuchsmaterial aus späterer Zeit, das darauf hinweist, dass sich Merkurosulfat nach mehrern Verfahren herstellen lässt, das gute Resultate liefert, ohne dass bei der Herstellung speziell auf die Korngrösse geachtet wäre.

Die experimentell sehr reichhaltige Arbeit von Wolff und Waters[1]) führt diese Autoren zu dem Schlusse, dass „any effect due to the size of grain may be disregarded". Smith[2]) kommt nach einer sorgfältigen Untersuchung zu demselben Ergebnis. Er schliesst, dass Kristallen von 3 bis 30 μ dieselbe Löslichkeit zukommt, und Hulett[3]) fand selbst keine Abweichungen zwischen Elementen, die (elektrolytisch dargestelltes) Merkurosulfat enthielten, dessen Kristallgrösse von 2 bis 130 μ variierte. Wir glauben denn auch, den Schluss ziehen zu müssen, dass auf Grund der bisher ausgeführten Untersuchungen der von von Steinwehr angedeutete Einfluss der Korngrösse sehr wahrscheinlich nicht vorhanden ist.

Im Jahre 1904 teilte Hulett[4]) mit, dass Merkurosulfat in gesättigter Kadmiumsulfatlösung einer hydrolytischen Spaltung unterliegt.

Seine Untersuchungen über das auf elektrischem Wege hergestellte Merkurosulfat im Zusammenhang mit der vermuteten hydrolytischen Spaltung und die, welche sich mehr direkt auf den Einfluss dieser Hydrolyse auf die E. K. des Westonschen Elements beziehen, haben ihn zu einer Erklärung der beobachteten Erscheinung geführt, der wir eine eingehendere Betrachtung widmen wollen.

---

[1]) Bulletin of the Bureau of Standards, Washington. Vol. 4, Nr. 1 (1901), S. 1, besonders S. 71 und 72 (conclusion 4).

[2]) Phil. Trans. A. **207**, 403 (1908). Bemerkenswert ist, dass auch Smith, wie von Steinwehr gewisse Unregelmässigkeiten fand bei Elementen, in denen sehr grobkörniges Sulfat zur Verwendung kam. Er schrieb dies aber dem Vorhandensein gewisser Verunreinigungen zu.

[3]) Phys. Rev. **22**, 327 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 483 (1904). Americ. Electroch. Soc. **5**, 59 (1904). Internat. Electr. Congress St. Louis. **2**, 109. Americ. Electroch. Soc. **7**, 239 (1906). Phys. Rev. **22**, 321 (1906); **23**, 166 (1906); **25**, 16 (1907); **27**, 337 (1908).

Unserer Meinung nach ist diese Theorie, wie sie von Hulett entwickelt wurde, nicht richtig, und widerspricht sie sich selbst; wir glauben indes, dass der Gedanke, der ihr zugrunde liegt, sich mit den Tatsachen in Übereinstimmung bringen lässt, und dass sich dann in prinzipiell richtiger Weise Folgerungen daraus ableiten lassen, die sich teilweise mit denen von Hulett decken.

Es wurden bereits mehrmals, u. a. von von Steinwehr[1]) und Wolff und Waters[2]) aus phasentheoretischen Gründen Bedenken gegen die Hulettsche Theorie erhoben, und diese hatten Bedeutung den Ausführungen gegenüber, die von Hulett mitgeteilt waren. Eine eingehende Untersuchung ergab indes, dass es möglich ist, eine Erklärung zu geben, die die genannten Schwierigkeiten hebt. Wir halten es deshalb für nützlich, um, fussend auf Huletts Grundgedanken, nach dem sichern, sei es auch nicht immer einfachen Verfahren, das die Phasenlehre uns in die Hand gibt, abzuleiten, zu welchen Schlüssen die Annahmen von Hulett uns zu führen imstande sind. Zunächst folge hier eine Auseinandersetzung der Hulettschen Theorie, wie ich sie aus seiner zuletzt zitierten Publikation verstehen zu müssen glaube.

Merkurosulfat unterliegt in einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung der langsamen Hydrolyse. Liegt eine Lösung vor, die gesättigt ist in bezug auf Kadmiumsulfat und Merkurosulfat, während festes Merkurosulfat als Bodenkörper vorhanden ist, und tritt die Hydrolyse des letztern in Lösung ein, so wird die „mercury concentration" zunehmen[3]). Hulett hat nun vier Löslichkeitskurven bestimmt, die in Fig. 1 reproduziert sind[4]).

Die Figur selbst zeigt, auf welche Lösung, bzw. auf welchen Bodenkörper sich die Kurven beziehen. Die Lösungen enthalten steigende Mengen Schwefelsäure. Man ersieht sofort das besondere Verhalten der Löslichkeitskurve des Hg_2SO_4 in der gesättigten $CdSO_4$-Lösung, sobald die Schwefelsäurekonzentration unterhalb eines bestimmten Betrages gefallen ist. Dieses Verhalten lässt sich erklären durch (bzw. beweist umgekehrt) Hydrolyse des Merkurosulfats in einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung. Das Gleichgewicht in der Lösung verschiebt sich durch Zusatz von Schwefelsäure, da diese eine der reagierenden Stoffe ist. Durch Zunahme der H_2SO_4-Konzentration wird nämlich die Hydrolyse

[1]) Zeitschr. f. Instrum. 25, 208 (1905).

[2]) Bulletin Bureau of Standards, Washington. Vol. 4. Nr. 1 (1907), S. 7.

[3]) Wir benutzen hier aus später zu erörternden Gründen absichtlich die von Hulett gebrauchten Worte.

[4]) Ein in der Originalfigur vorhandener Druckfehler ist hier korrigiert worden.

zurückgedrängt, und infolgedessen nimmt die Gesamtkonzentration ab Dies geht so weiter bei zunehmender Konzentration der Schwefelsäure, bis die Hydrolyse ungefähr ganz zum Stillstand kommt. Bei weiterer Konzentrationszunahme findet dann nur noch die Löslichkeitsabnahme statt, die eine Folge ist der zurückgedrängten Ionisierung. Die Kurve zeigt, dass bei 0·08 Mol H_2SO_4 pro Liter die Hydrolyse praktisch nicht nicht mehr stattfindet. Gehen wir aus von einer Lösung, die an Hg_2SO_4 und Kadmiumsulfat gesättigt ist, in der diese beiden Stoffe als Bodenkörper vorhanden sind, so wird, solange wir die betreffende Schwefelsäurekonzentration noch nicht erreicht haben, das Merkurosulfat fort-

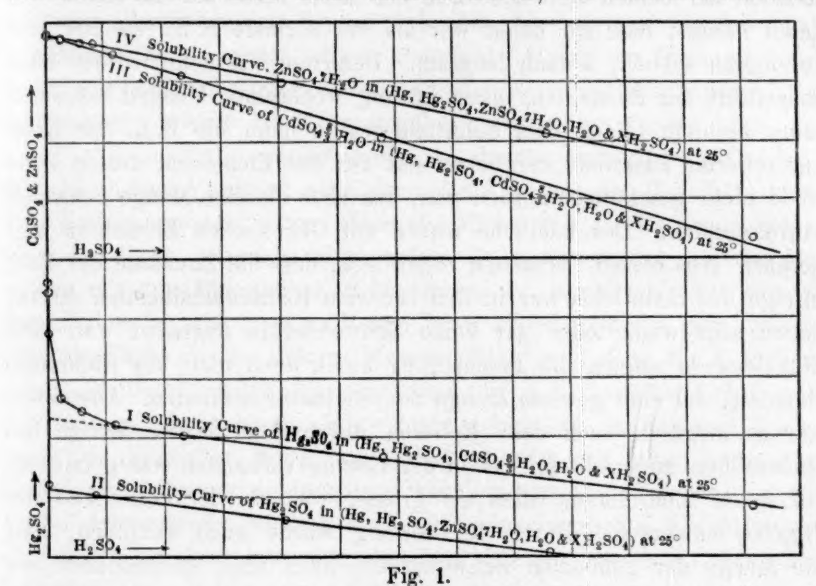


Fig. 1.

fahren, sich zu hydrolysieren, und somit wird die „mercury concentration" fortwährend zunehmen.

Nun gibt es aber ein basisches Salz, das die Formel $Hg_2(OH)_2 . Hg_2SO_4$ besitzt; dieses Salz bildet sich in der Lösung nach der Gleichung:

$$2\,Hg_2SO_4 + 2\,H_2O = Hg_2(OH)_2 . Hg_2SO_4 + H_2SO_4 .$$

Seine Löslichkeit ist geringer als die des Merkurosulfats; es kann sich somit aus der Lösung abscheiden. Da seine Löslichkeit aber gering ist, wird, sobald sich dieses Salz abzusetzen anfängt, die Schwefelsäurekonzentration noch geringer sein als die Gleichgewichtskonzentration 0·08 Mol. pro Liter; die Hydrolyse wird also weitergehen. Schliesslich wird aber die Konzentration der Schwefelsäure diesen Wert von 0·08 Mol. pro Liter, der zum Verhindern der Hydrolyse erfordert wird, erreichen;

dann ist man auf dem „descending part of Curve I", und die Konzentration des Quecksilbers wird wieder abgenommen haben.

Nun hat Hulett Ketten konstruiert, die aus zwei Teilen, dem Kathoden-, bzw. Anodensystem bestanden; sie liessen sich zusammenschalten, so dass sie ein Westonsches Element bildeten. Der Teil, der Quecksilber, festes Merkurosulfat, festes Kadmiumsulfat und die gesättigten Lösungen dieser beiden Salze enthielt, wurde nun bei konstanter Temperatur geschüttelt, um den Komplex in den Gleichgewichtszustand zu bringen. Nach dem Schütteln wurde dann nach dem Zusammenschalten der beiden Teile die E. K. der Kette bestimmt. Es stellte sich dabei heraus, dass sie höher war als die normale E. K., sie fiel aber anfänglich schnell, sodann langsam. Derartige Versuche wurden auch ausgeführt mit Elementen, deren Lösung wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt. Nach dem Schütteln wurde dann die E. K. der Kette mit rotierter Elektrode verglichen mit der des Elementes, dessen Elektrode nicht geschüttelt worden war, das aber dieselbe Menge Schwefelsäure enthielt. Das nämliche wurde mit Clarkschen Elementen ausgeführt. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass die Zunahme der E. K. infolge des Schüttelns nur in den rotierten Kadmiumhalbketten eintrat, denen sehr wenig oder gar keine Schwefelsäure zugesetzt war. Die Zinkelemente zeigten die Erscheinung nicht, auch nicht die Kadmiumelemente, die eine gewisse Menge Schwefelsäure enthielten. Ausserdem war es möglich, nach dem Rotieren durch Analyse die Menge des Quecksilbers zu ermitteln, das in der Lösung vorhanden war[1]), und dabei stellte sich heraus, dass sie grösser war als der Löslichkeit der Hg_2SO_4 entsprach. Durch Berechnung wurde auch gefunden, dass die Menge der gebildeten Schwefelsäure nach einer Rotationszeit von drei Wochen den Betrag von 0·08 Mol. pro Liter noch lange nicht erreicht hatte.

Hulett erklärt nunmehr diese Erscheinungen folgenderweise: während der Rotation wird infolge der Hydrolyse des Merkurosulfats die „mercury concentration" zunehmen; die Hydrolyse verläuft so langsam, dass sich selbst nach Wochen noch nicht genügend Schwefelsäure gebildet hat, um die „mercury concentration" auf den „descending part of Curve I (Fig. 1) zurückzubringen. Nach dem Rotieren finden wir somit infolge der stattgehabten Hydrolyse und der grössern „mercury concentration" eine höhere E. K. Damit wäre die Zunahme der E. K. erklärt. Die E. K. fällt aber schnell, sobald sich die Paste auf der

[1]) Es sind die hierbei gefundenen Werte, die zum Konstruieren der Kurven in Fig. 1 benutzt wurden.

Quecksilberoberfläche abzusetzen anfängt; sodann findet die Abnahme der E. K. langsam statt, hält aber längere Zeit an. Hulett sagt nun ferner: die E. K. der Kette ist eine Funktion der „mercury concentration" der Schicht, die unmittelbar mit der Quecksilberoberfläche in Berührung ist. Man braucht jetzt nur eine einfache Annahme (a single assumption) zu machen, und alles wird deutlich. Diese Annahme ist, dass die Hydrolyse durch eine Quecksilberoberfläche („a plain mercury surface") beschleunigt wird. Wenn dem so ist, so würde die Hydrolyse in der dort vorhandenen dünnen Schicht in kurzer Zeit bedeutend zunehmen, basisches Salz könnte sich dort absetzen, und die Schwefelsäurekonzentration würde schnell ansteigen. Durch die Gegenwart der Paste würde die Diffusion der Schwefelsäure verhindert werden, und infolgedessen könnte die Konzentration gross genug werden, dass die „mercury concentration passed at once into the descending part of Curve I" (Fig. 1); diesem Vorgange wäre dann die Abnahme der E. K. kurz nach dem Rotieren zuzuschreiben. Dass die Flüssigkeit im Elektrodengefäss über der Paste jedenfalls eine andere Zusammensetzung hat als die, welche mit dem Quecksilber in Berührung ist, beweist Hulett ausserdem, indem er eine gewisse Menge jener Flüssigkeit auf eine Quecksilberoberfläche in ein anderes Element bringt und dann die E. K. desselben bestimmt. Auch hier war dann die E. K. zunächst höher und fing bald an, abzunehmen. Kurz zusammengefasst, ist Huletts Erklärung also folgende: Wird festes Merkurosulfat mit einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung zusammengebracht, so stellt sich nicht nur ein Phasengleichgewicht, sondern auch noch ein chemisches Gleichgewicht ein. Es findet Hydrolyse statt, es bildet sich ein basisches Salz, sowie Schwefelsäure. Infolge des Schüttelns steigt somit die „mercury concentration", die E. K. nimmt zu. Die ansteigende Schwefelsäurekonzentration wird aber die „mercury concentration" zurückdrängen. Dieser Vorgang verläuft in Lösung sehr langsam; er wird indes von einer Quecksilberoberfläche beschleunigt. In der Schicht, die mit dieser Oberfläche in Berührung ist, wird das Zurückdrängen also nach dem Rotieren bald stattfinden, und deshalb nimmt dann die E. K. ab. Es ist dieser Zustand, in dem sich das Element nach dem Rotieren befindet, eine (bereits bald langsame) Abnahme[1]).

Gegen diese Erklärung lässt sich sich meines Erachtens folgendes ausführen: Hulett benutzt in seiner Abhandlung mehrmals die Worte „mercury concentration". Absichtlich habe ich dieselben nicht übersetzt, da es nicht ganz deutlich ist, was damit gemeint ist. In den meisten

[1]) Für die Einzelheiten suche man Huletts oben zitierte Abhandlung.

Fällen wäre die Übersetzung offenbar „die Konzentration des in Lösung vorhandenen Quecksilbers". Nach Hulett nimmt aber die E. K. der Kette mit der „mercury concentration" zu, und letzteres ist nur dann der Fall, wenn sich der Ausdruck „mercury concentration" auf die Ionenkonzentration bezieht. Nach Hulett wird somit, falls durch Hydrolyse die Gesamtkonzentration der Quecksilberatome in Lösung zunimmt, auch die Konzentration der Quecksilberionen grösser werden. Dies ist nun nicht richtig. In der Gleichung:

$$c_1^2 c_2 = K c_3,$$

in welcher c_1 die Konzentration der Hg-Ionen in der Lösung, c_2 die der SO_4-Ionen, c_3 die der Hg_2SO_4-Molekülen und K die Löslichkeitskonstante darstellen, wird, wenn festes Merkurosulfat zugegen ist, das Produkt $c_1^2 c_2$ konstant sein. Eine Zunahme der Hg-Ionen (Zunahme von c_1) wird nur eintreten, wenn die Konzentration der SO_4-Ionen (c_2) abnimmt; bei der Bildung des $Hg_2(OH)_2$ und der Schwefelsäure in der Lösung tritt offenbar das Umgekehrte ein.

Nach Hulett kann nun die gebildete Schwefelsäure diese „mercury concentration" zurückdrängen. Dies kann richtig sein für die Gesamtkonzentration des sich in Lösung befindlichen Quecksilbers. Wir werden bald sehen, welche komplizierten Wege ein Punkt bei der Hydrolyse zurücklegen würde, der in unsern Diagrammen die Löslichkeit des Bodenkörpers angeben würde. Die beobachtete Zunahme, bzw. Abnahme der E. K. der Elemente mit rotierten Elektrodensystemen steht damit aber, wie wir bereits bemerkten, in keinem Zusammenhang. Die E. K. hängt ab von der Ionenkonzentration. Wenn diese aber infolge der Hydrolyse anstiege, so könnte die gebildete Schwefelsäure sie nicht wieder zurückdrängen.

Es verträgt sich nicht mit unsern Anschauungen über chemisches Gleichgewicht, dass ein Komplex von sich abspielenden Reaktionen ein Produkt liefern könnte bis zu einer so grossen Konzentration, dass diese den Anlass geben könnte, dass dieselben Reaktionen in umgekehrter Richtung vor sich gehen. Und diesen oder wenigstens einen derartigen Vorgang müsste Hulett annehmen, wenn er erklären will, dass die „mercury concentration" (in der Bedeutung von Hg-Ionenkonzentration) von der Schwefelsäure zurückgedrängt wird.

Wir glauben, durch diese Ausführungen unser oben gegebenes Urteil über Huletts Theorie einigermassen gerechtfertigt zu haben.

Wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird, ist das Problem keineswegs einfach. Unser Versuch, eine bessere Erklärung zu geben, wird demnach nur darin bestehen, dass wir unter vereinfachten An-

nahmen, die den Tatbestand annähernd wiedergeben, phasentheoretisch untersuchen, wie die verschiedenen Stoffe sich einander gegenüber verhalten könnten; es wird sich herausstellen, dass selbst dann dieses Verhalten ein sehr kompliziertes ist.

Wenn wir den Vorgang der Hydrolyse in einfachster Weise vorstellen durch die Gleichung:

$$Hg_2SO_4 + 2H_2O = Hg_2(OH)_2 + H_2SO_4, \qquad (a)$$

so können wir für die phasentheoretische Behandlung als Komponenten wählen: Merkurosulfat (M), Wasser (W) und Schwefelsäure (Z). In dem ternären System, das aus diesen drei Komponenten aufgebaut ist, lassen sich sämtliche stabilen Zustände wiedergeben, aber nur unter der Bedingung, dass das von der Reaktionsgleichung (a) vorgestellte Gleichgewicht sich tatsächlich einstellt. Findet dies aber sehr langsam statt, so wird es auch für die Kenntnis der Zwischenzustände notwendig sein, die Menge des Merkurohydroxyds (H) als unabhängige Variable einzuführen, und es tritt dann auch dieser Stoff als Komponente auf. Wir betrachten dann das System als ein pseudoquaternäres[1]).

Bei unsern Ausführungen wollen wir einen Weg einschlagen, der dem von Bakhuis Roozeboom und Aten[2]) für pseudoternäre Systeme gefolgten analog ist. Lässt sich nämlich eine Fläche konstruieren, die für wechselnde Mengen das Reaktionsgleichgewicht (a) zwischen den unabhängigen Komponenten in der homogenen Flüssigkeit (die sogenannte innere Zusammensetzung der Flüssigkeit) angibt, und lassen sich ferner die Schnittlinien konstruieren von dieser Fläche mit denen, die die Löslichkeit der auftretenden festen Stoffe darstellen in dem Falle, wo das Gleichgewicht sich nicht einstellt, so liefern uns diese Kurven die (innere) Zusammensetzung derjenigen Flüssigkeiten, die mit den festen Stoffen koexistieren, wenn der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Wenn es nun ferner möglich ist, die ganze Raumfigur auf einer Fläche zu projizieren, so dass alle Punkte im Raume, die dieselben Bruttozusammensetzungen angeben (d. h. ausgedrückt in Mengen der drei Komponenten) einen einzigen Punkt in der Projektion liefern, der dieselbe Bruttozusammensetzung darstellt, so findet man in der in dieser Weise entstehenden flachen Figur die Bruttozusammensetzung sämtlicher Lösungen angegeben, sowohl von denen, die nach dem Einstellen des Gleichgewichts als vordem mit den festen Stoffen koexistieren.

Die Gleichung der erstgenannten Fläche finden wir, indem wir

---

[1]) H. R. Kruyt, Chem. Weekblad 7, 133 (1910). Die dort vorgeschlagene Nomenklatur wird hier benutzt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 449 (1905).

das Massenwirkungsgesetz auf die Gleichgewichtsgleichung (*a*) anwenden. Stellt man die relativen Mengen der Moleküle Merkurosulfat, Wasser, Merkurohydroxyd und Schwefelsäure dar durch m, w, h und z, und nehmen wir $m + w + h + z = 1$, so wäre die betreffende Gleichung:

$$m \, . \, w = K \, . \, h \, . \, z,$$

worin K die Gleichgewichtskonstante darstellt. Dass, wie wir hier annehmen, die Wassermoleküle sämtliche als Doppelmoleküle auftreten würden, entspricht ohne Zweifel dem Tatbestand nicht. Inzwischen ist es nur eine rohe Annäherung, wenn wir das Massenwirkungsgesetz hier

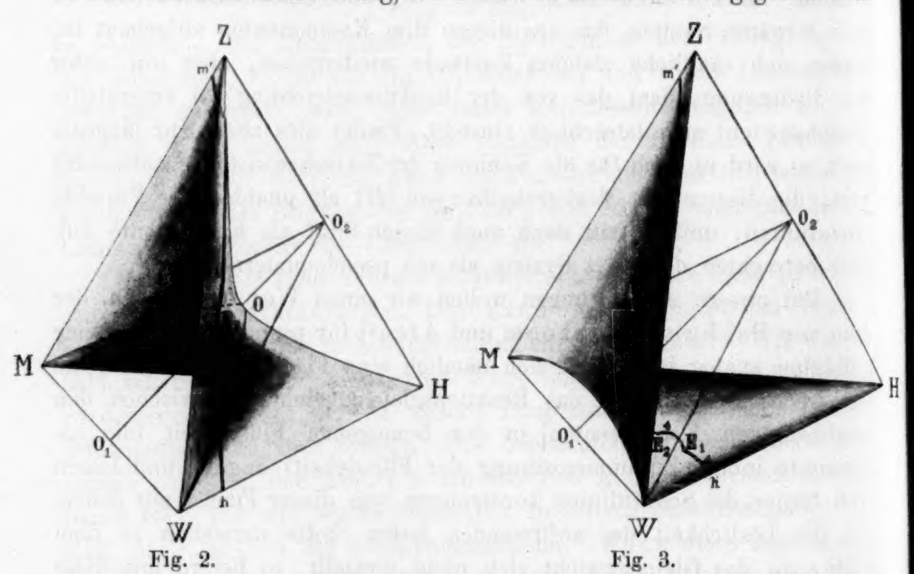


Fig. 2. Fig. 3.

auf sämtliche Lösungen anwenden. Wir betonen hierbei nochmals, dass es nur unser Zweck ist, die möglichen Zustände hier zu skizzieren, um in dieser Weise angeben zu können, in welcher Richtung das Experiment weiterzuführen wäre. Übrigens ist es für die Anwendung auf den erörterten Fall nur notwendig, dass die kompliziertere Fläche, die den wahren Tatbestand darstellen müsste, in dem kleinen Gebiete, für das wir schliesslich unsere Betrachtungen anstellen werden, eine nicht zu komplizierte Form habe[1]).

Setzen wir $K = 1$, so stellt die Gleichung eine Fläche dar, die etwa die Form haben wird, wie sie in Fig. 2 gezeichnet ist. Dies lässt sich

[1]) Es sei hier zum Überfluss darauf hingewiesen, dass die Wiedergabe der Figuren bis 100% Schwefelsäure nur deutlichkeitshalber geschieht; die Komplikationen, die in mehr als schwach sauren Lösungen auftreten, bleiben hier ausser Betracht.

leicht einsehen, indem man Schnitte, z. B. mit Flächen durch MW legt. Die Kurve MOW ist z. B. der Durchschnitt mit der Fläche $h = 1 . z$.

Ist $K > 1$, so entsteht die in Fig. 3 abgebildete Fläche, wie sich leicht aus der Gleichung ersehen lässt.

Die Löslichkeitsflächen werden sich etwa wie in Fig. 4 darstellen lassen. Cox[1]) hat nämlich nachgewiesen, dass sich beim Schütteln von Merkurosulfat mit stets erneuten Mengen Wasser das basische Salz $Hg_2(OH)_2 . Hg_2SO_4$ in festem Zustande abscheidet. Die betreffenden Flächen werden somit etwa die in der Figur dargestellte Form haben[2]). Der genaue Wert dieser Löslichkeiten, z. B. die des Merkurosulfats (unter Ausschluss der Hydrolyse) ist nicht bekannt und dürfte sich auch wohl nicht bestimmen lassen[3]). Wir begnügen uns somit mit einer schematischen Zeichnung.

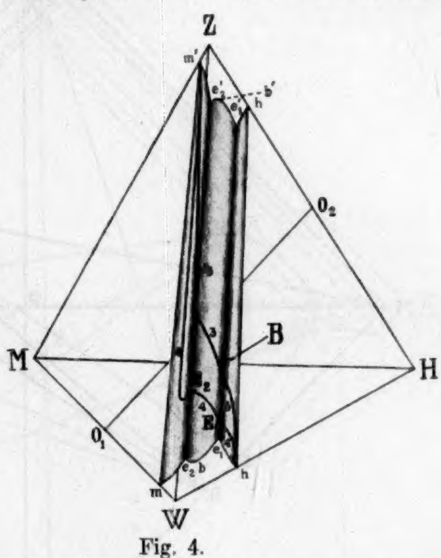


Fig. 4.

In Fig. 4 sind nun ausserdem die Durchschnitte der dort gezeichneten Flächen mit denen der Figg. 2 und 3 angegeben; die entsprechenden Kurven sind bzw. mit den Nummern 3 und 4 angedeutet. Auch in den Figg. 2 und 3 sind dieselben Schnitte ebenfalls angenähert wiedergegeben.

Man ersieht hieraus, dass bei einem geringen Wert der Löslichkeit und grössern Werte von K die Punkte E_1 und E_2 sich stets mehr dem Eckpunkte W nähern. Fig. 4 liefert uns somit eine schematische Darstellung der Kurven, deren Punkte die Zusammensetzung derjenigen Flüssigkeiten angeben, die mit den festen Stoffen koexistieren, wenn sich das Reaktionsgleichgewicht eingestellt hat.

Wir wollen nunmehr die Kurven aus unserer Fig. 4 auf eine Fläche projizieren, die den Kanten MW und ZH parallel ist. Die Projektion mit der Kurve 3 liefert dann Fig. 5, die mit der Kurve 4 Fig. 7.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 178 (1904).

[2]) Vgl. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 560 (1909).

[3]) Siehe Drucker, Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 361 (1901).

Fig. 6 stellt den zwischenliegenden Fall dar, der natürlich auch möglich ist und keine nähere Motivierung erfordert[1]).

Dass diese Art und Weise des Projizierens den früher gemachten Bedingungen tatsächlich genügt, lässt sich mittels der von Schreinemakers abgeleiteten Beziehungen in einfacher Weise nachweisen[2]).

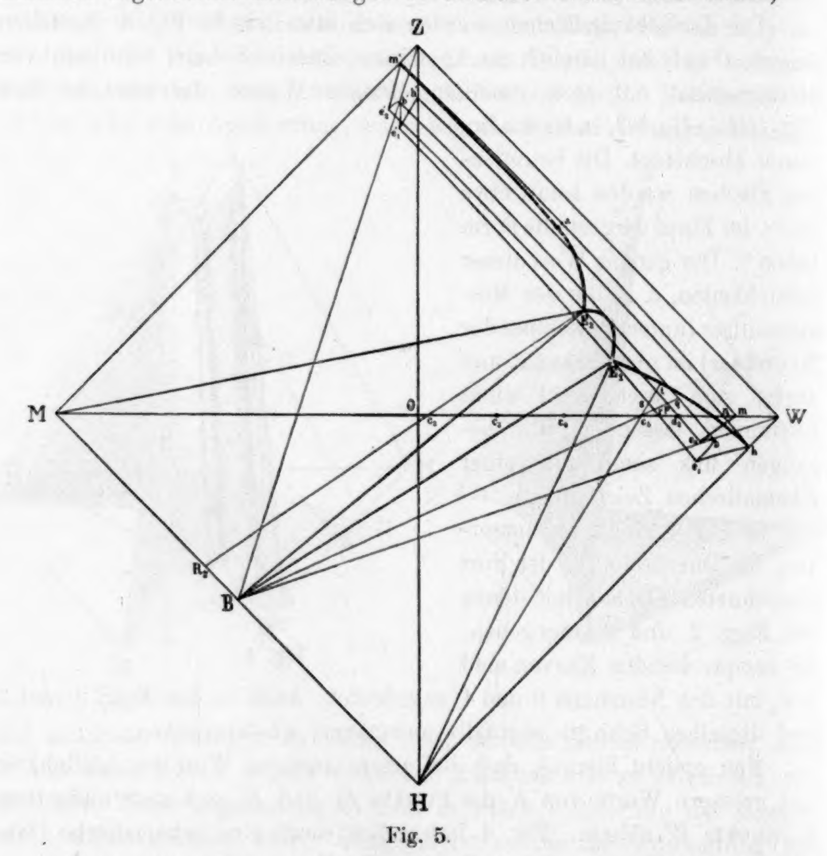


Fig. 5.

Wir wollen nun die Annahme machen, dass z. B. Fig. 5 den Zustand darstellt. Schütteln wir nunmehr Merkurosulfat mit einer so grossen Menge Wasser, dass c_2 die Zusammensetzung des Komplexes angibt, und sich nach kurzer Zeit das Lösungsgleichgewicht zwischen

[1]) Es ist wohl fast überflüssig, darauf hinzuweisen, dass diese drei Figuren nur einige einfache Fälle darstellen unter den vielen möglichen, und dass die Löslichkeit der drei festen Stoffe deutlichkeitshalber viel zu gross gezeichnet worden ist. Der ganze zu erörternde Vorgang spielt sich in einem sehr kleinen Gebiete ab, das sehr nahe zum Punkte *W* liegt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 559 (1909).

beiden Stoffen eingestellt hat, während die Reaktion (*a*) noch nicht merklich vorgeschritten ist, so wird die Zusammensetzung der Flüssigkeit dem Punkte *m* entsprechen.

Können wir nunmehr die Reaktion mittels eines Katalysators für einen geringen Teil fortschreiten lassen und sodann zum Stillstand

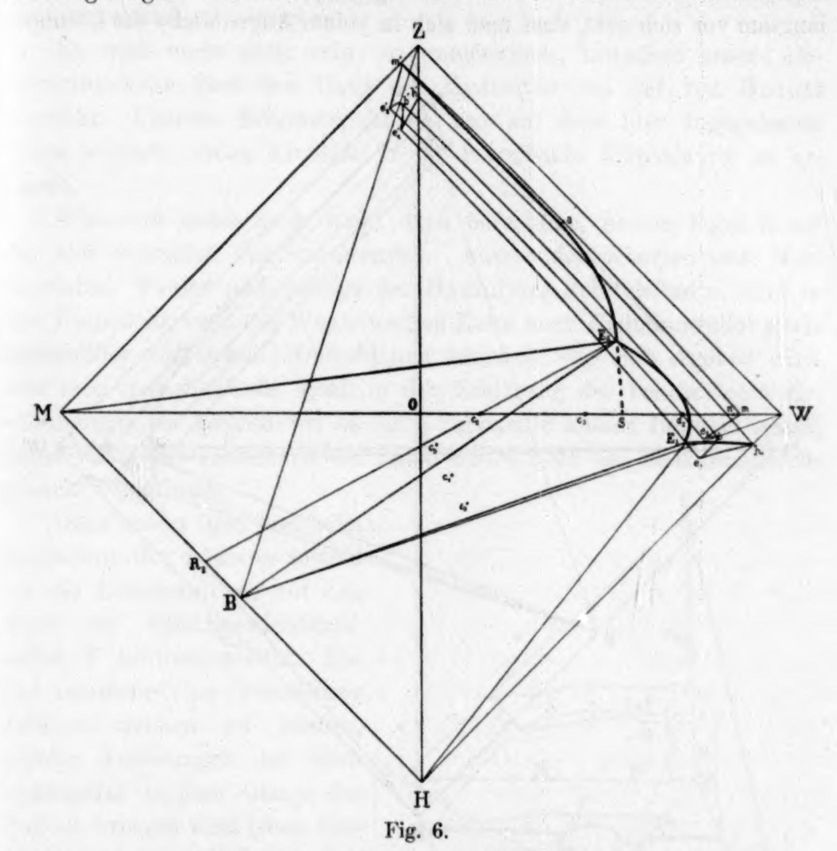


Fig. 6.

bringen, so wird nach der Einstellung des Lösungsgleichgewichts der Punkt *n* die Zusammensetzung der Lösung angeben.

Es haben sich ja infolge der Reaktion einige Moleküle Merkurosulfat in der Lösung zersetzt, so dass die Gesamtkonzentration zugenommen hat. Dies wird so weit ergehen bis in d_2, wo sich basisches Salz abzuscheiden anfängt. Fahren wir in dieser Weise fort, so wird die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich der Kurve d_2E_2 entlang bebewegen, während der Bodenkörper wechselnde Mengen *M* und *B* enthält, und seine Zusammensetzung sich also auf *MB* von *M* nach *B* bewegt. Hat aber die Zusammensetzung der Flüssigkeit den Punkt E_2

erreicht, so wird die Reaktion zum Stillstand kommen. Der Komplex c_2 ist somit nur dann ein definitives Gleichgewicht (das unabhängig ist von der Gegenwart des Katalysators), wenn die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Bodenkörpers bzw. durch die Punkte E_2, bzw. R_2 angegeben wird. Dasselbe wird nun gelten, wenn die Reaktion (a) so langsam vor sich geht, dass man sich in jedem Augenblicke das Lösungs-

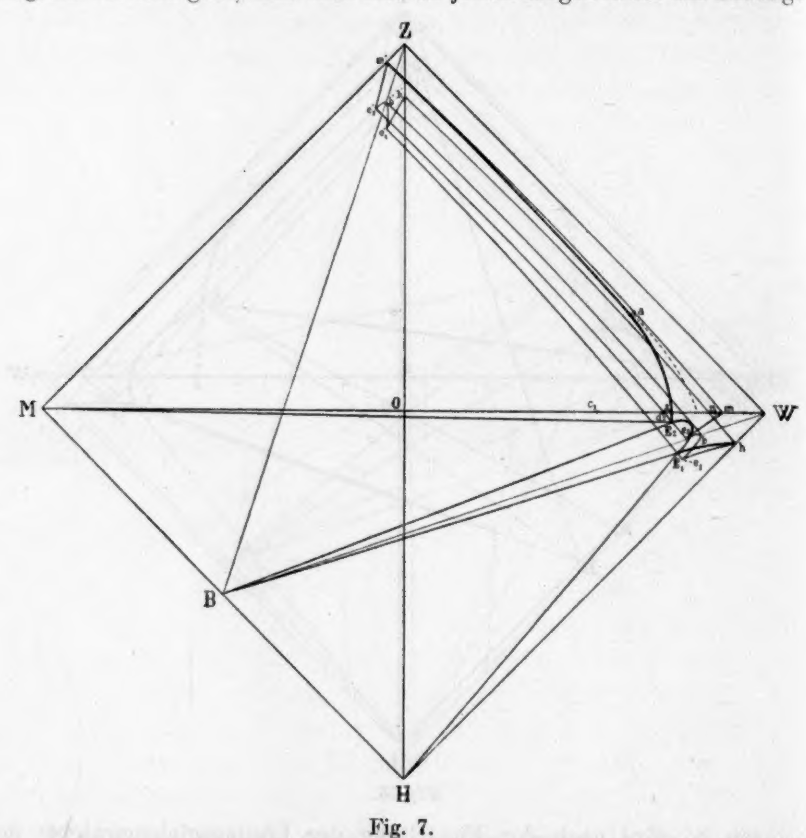


Fig. 7.

gleichgewicht zwischen den vorhandenen festen Stoffen und der vorhandenen Flüssigkeit eingestellt denken kann.

Es lässt sich leicht einsehen, was nun unter denselben Annahmen bei andern Komplexen vor sich gehen wird. Für den Komplex c_5 z. B. wird sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit zunächst von m über n bis d_2 ändern. Dort scheidet sich basisches Salz aus: die Zusammensetzung der Flüssigkeit bewegt sich auf der Kurve $d_2 E_2$ bis p, die Zusammensetzung des Bodenkörpers auf der Kurve MB.

Wenn nur basisches Salz am Boden liegt, wird sich (man sieht

dieses am einfachsten durch den Vergleich mit der Raumfigur 4) die Bruttozusammensetzung der Flüssigkeit von p nach q bewegen, sodann wieder von q nach r, wo sich $Hg_2(OH)_2$ abscheidet, schliesslich der Kurve rE_1 entlang in der Richtung von E_1 bis nach s, wo sämtliches festes B verschwunden ist, um schliesslich in t den definitiven Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Es wird nicht nötig sein, su untersuchen, inwiefern unsere Betrachtungsweise über den Gang der Hydrolyse von der von Hulett abweicht. Unseres Erachtens ist es nur auf dem hier angegebenen Wege möglich, einen Einblick in die betreffende Erscheinung zu erlangen.

Wir sind indes noch nicht dazu berechtigt, unsere Figuren auf den hier erörterten Fall anzuwenden. Ausser den Komponenten Merkurosulfat, Wasser und (infolge der Hydrolyse) Schwefelsäure, sind in dem Kathodensystem der Westonschen Kette noch Kadmiumsulfat sowie Quecksilber vorhanden. Obwohl nun letzteres, wie sich ergeben wird, eine sehr spezielle Rolle spielt in der Erklärung der beobachteten Erscheinungen, so können wir es als Komponente ausser Betracht lassen, da es weder die Löslichkeit der festen Stoffe, noch das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst.

Ganz anders liegt dies beim Kadmiumsulfat, da dieses sowohl auf die Löslichkeit als auf den Wert der Gleichgewichtskonstante K Einfluss ausübt. Um uns nunmehr eine Vorstellung darüber machen zu können, welche Änderungen das Kadmiumsulfat in dem Gange der Kurven bringen wird (stets wieder bei den einfachsten Annahmen), wollen wir die Mengen $CdSO_4$ messen auf einer Kurve WCd (Fig. 8), die wir in W senkrecht zur Fläche $MZWH$ anbringen. Die betrachteten Komplexe liegen dann in der so gebildeten Pyramide. Der Punkt $Cd\,^8/_3$ entspricht der Zusammensetzung des Hydrates $CdSO_4 . ^8/_3\, H_2O$. Wenn wir der Kurve $m'E_2E_1h$ der Grundfläche dieselbe Bedeutung beilegen wie der mit den entsprechen-

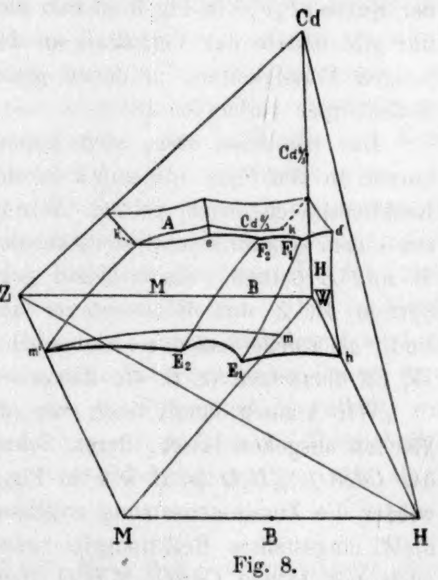


Fig. 8.

den Buchstaben angegebenen Kurve in den Figg. 5, 6 und 7, so werden Flächen die in der Figur mit *M*, *B*, bzw. mit *H* angedeutet sind, die Zusammensetzung von Kadmiumsulfatlösungen geben, die mit festem *M*, *B*, bzw. mit *H* koexistieren für den Fall, dass das Reaktionsgleichgewicht sich eingestellt hat. Die Schnitte dieser Flächen mit der Sättigungsfläche[1]) von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, d. h. die Kurven eF_2F_1d werden die Zusammensetzung der Flüssigkeiten angeben, die bei eingestelltem Reaktionsgleichgewicht, bzw. mit festem *M*, *B* oder *H* und mit festem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ koexistieren. Projizieren wir diese Kurven auf der Grundfläche, so entsteht Fig. 9. In beiden Figuren entsprechen dieselben Buchstaben den nämlichen Punkten, bzw. deren Projektionen. Die Bedeutung der Kurve eF_2F_1d in Fig. 9 ist nun dieselbe wie die der Kurve $m'E_2E_1h$; nur gibt erstere das Verhältnis an der Mengen *M*, *Z* und *W* für diejenigen Flüssigkeiten, in denen gleichzeitig festes $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper vorhanden ist.

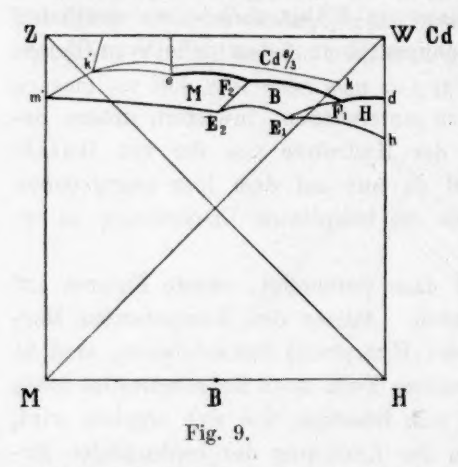


Fig. 9.

Das nämliche liesse sich nunmehr für die andern Löslichkeitskurven in den Figg. 5, 6 und 7 durchführen, die für nicht eingestelltes Reaktionsgleichgewicht gelten. Wir haben den Verlauf dieser Kurven aus einem quaternären System abgeleitet, das die Komponenten *M*, *Z* *W* und *H* enthält. Sie beziehen sich indes auf Zustände im ternären System *M*, *Z* und *W* (wenn es auch keine Gleichgewichtszustände sind); als solche lassen sie sich auch in das quaternäre System *M*, *Z*, *W*, *Cd* übersetzen (z. B. die Kurve $m'm$ in Fig. 8).

Wir können somit auch von diesen Kurven in dem Tetraeder Flächen ausgehen lassen, deren Schnittlinien mit der Sättigungsfläche des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ (z. B. $k'k$ in Fig. 8) in Projektion ($k'k$ in Fig. 9) wieder die Zusammensetzung angeben der Flüssigkeiten, die (jetzt für nicht eingestelltes Reaktionsgleichgewicht) ausser mit *M*, *B* oder *H* auch mit festem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ koexistieren werden. Wie sich aus obigem ersehen lässt, ist es sehr wohl möglich, dass die so erhaltenen

[1]) Die Fläche *A* gibt die Zusammensetzung der Lösungen, die mit dem anhydrischen Salze koexistieren. Vgl. übrigens die Fussnote auf S. 696.

Kurven in ihrem allgemeinen Gang nicht viel von denen abweichen, die den Zustand beim Fehlen des Kadmiumsulfats angaben. Es ist speziell der spezifische Einfluss dieses Salzes, über den sich wenig vorhersagen lässt, und der gerade experimentell zu untersuchen ist. So scheint sich aus Huletts Versuchen (S. 692) bereits jetzt zu ergeben, dass der Einfluss eines Überschusses von Zinksulfat auf den Gang der Kurven ein derartiger ist, dass die Hydrolyse praktisch ganz zum Verschwinden kommt. Wir wollen deshalb bei der weitern Anwendung auf den behandelten Fall, wo stets festes $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ als Bodenkörper vorhanden ist, die Figuren 5, 6 und 7 benutzen[1]).

Hulett rotierte Elektrodensysteme, in denen Quecksilber, Kadmiumsulfat und Merkurosulfat im Überschuss, sowie Wasser zusammengebracht waren. Nach dem Rotieren war die E.K. einer Kette, die diese Elektrodensysteme enthielt, höher als „normal". Dieser Wert fing indes sofort zu fallen an.

Wir wollen nun annehmen, dass z. B. Fig. 6 die möglichen Zustände des vorhandenen Systems darstellt, und dass in der Flüssigkeit die Hydrolyse sehr langsam stattfindet. Nachdem während einiger Zeit rotiert worden ist, wird der Punkt m die Zusammensetzung der Flüssigkeit angeben. Würden wir nunmehr während sehr langer Zeit schütteln, so dass sich das Reaktionsgleichgewicht einstellte, so würde die Zusammensetzung der Flüssigkeit einem Punkte entsprechen, der sich von m nach d_2 bewegt (wo sich basisches Salz absetzen würde) und weiter, falls genügend Hg_2SO_4 vorhanden wäre (z. B. für den Komplex c_2) von d_2 nach E_2, wo das Gleichgewicht eingetreten wäre.

Während dieses Vorganges nimmt also die Gesamtkonzentration des Quecksilbers zunächst zu, sodann wird (auf $d_2 E_2$) die Änderung (Zu-, bzw. Abnahme) viel geringer sein. Die Konzentrationen der Hg-Ionen aber wird während des ganzen Vorgangs abnehmen. Dies ist bereits oben (S. 694) nachgewiesen für Lösungen, die in Berührung sind mit festem Merkurosulfat; die Gegenwart des basischen Salzes ändert daran nichts. Die E. K. eines Elements, das die Flüssigkeit E_2 enthält, wird also geringer sein als die eines solchen, worin sich die Flüssigkeit d_2 befindet; die E. K. dieses letztern wird wiederum geringer sein als die einer Kette mit der Flüssigkeit m[2]).

[1]) Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Schreinemakers meinen besten Dank abzustatten, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Korrekturen dieses Teiles durchzusehen.

[2]) Dies gilt nur, wenn die Punkte m, d_2, E_2 usw. in der beschriebenen Weise erreicht werden. Die Punkte in dem Dreieck geben nämlich nur die Bruttozusam-

Nun macht Hulett die Annahme, dass die Reaktion der Hydrolyse von einer Quecksilberoberfläche stark beschleunigt wird. Auf den ersten Blick erscheint das Anwenden einer derartigen Annahme, die sich nur dadurch motivieren lässt, dass sie die Erklärung der Tatsachen erleichtert, ganz willkürlich und könnte deshalb zu vielerlei Bedenken Anlass geben. Inzwischen braucht dieser katalytische Einfluss des Quecksilbers keine „single assumption" zu sein; der Grund seines tatsächlichen Vorhandenseins lässt sich ohne weiteres einsehen.

Wir denken uns, dass eine Quecksilberoberfläche mit Merkurosulfat und gesättigter Lösung dieses Salzes bedeckt ist, und dass sich infolge von Hydrolyse basisches Salz abzuscheiden anfängt. Sind nun auf der Quecksilberoberfläche geringe Mengen des in dieser Lösung nicht stabilen Merkurosulfats und des basischen Salzes in einiger Distanz voneinander vorhanden, und denken wir uns, dass beide umgeben sind von einer Schicht ihrer eigenen gesättigten Lösung, so hat sich in dieser Weise eine kleine, kurzgeschlossene Kette gebildet.

Es wird ja unter diesen Verhältnissen in der gesättigten Merkurosulfatlösung die Konzentration der *Hg*-Ionen grösser sein als in der gesättigten Lösung des basischen Salzes. Der Teil der Quecksilberoberfläche, der mit der erstgenannten Lösung in Berührung ist, wird den positiven, der mit der zweiten in Berührung ist, den negativen Pol bilden.

Infolge des so entstehenden Prozesses wird dort *Hg* sich absetzen, hier in Lösung treten. Es lässt sich leicht einsehen, dass in dieser Weise die Einstellung des Gleichgewichts in der Schicht, die dem Metalle am nächsten liegt, sehr gefördert wird. Sobald z. B. in der Lösung, die das basische Salz berührt, einige *Hg*-Ionen in einem neutralen Molekül aufgenommen sind, wird die Quecksilberoberfläche diese Ionen nachliefern, in der Merkurosulfatlösung dagegen wird die *Hg*-Ionenkonzentrationen so niedrig wie möglich gehalten werden, so dass die Dissociationsgeschwindigkeit zunehmen wird. Wir stehen hier also einem Falle elektrischer Katalyse gegenüber, wie deren schon mehrere bekannt sind.

Aber auch ohne dass sich basisches Salz abscheidet, wird die Quecksilberoberfläche ihren katalytischen Einfluss geltend machen. Ist nur festes Merkurosulfat mit gesättigter Lösung auf der Quecksilberoberfläche vorhanden, so wird auch die Hydrolyse, wenn sie zu einen mehr stabilen Zustand führt, in der Schicht, die die Oberfläche berührt, sehr

mensetzung, nicht den innern Zustand, eindeutig an. Wir werden aber stets ausgehen von Hg_2SO_4 + Lösung.

beschleunigt werden. Es werden ja auch in diesem Fall in der Lösung durch Bildung von Molekülen basischen Salzes lokale Abnahmen der *Hg*-Ionenkonzentration entstehen, und die Metalloberfläche wird durch Nivellierung der Ionenkonzentration in derselben Weise beschleunigend wirken.

Wir wollen nunmehr zu unserer Erklärung zurückkehren. Die E. K. einer Kette ist, was die Zusammensetzung der Flüssigkeit betrifft, praktisch nur abhängig von der Konzentration der Flüssigkeitsschicht, die den Pol berührt. In einem Westonschen Element, das man frisch zusammengesetzt hat mit $CdSO_4$-Lösung und Merkurosulfat, wird die Flüssigkeit überall die Zusammensetzung haben, die durch m (in Fig. 6) angegeben wird; die E. K. hat einen bestimmten Wert, der u. a. von der Konzentration der *Hg*-Ionen in m bestimmt wird. Die Quecksilberoberfläche wird nunmehr auf die angrenzende Schicht ihren katalytischen Einfluss ausüben, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit wird sich relativ schnell von m über d_2 nach E_2 bewegen, da selbstverständlich Merkurosulfat im Überschusse vorhanden ist. Während dieses Vorgangs fällt die Ionenkonzentration fortwährend, und die E. K. der Kette wird abnehmen, bis der Gleichgewichtszustand E_2 in dieser Schicht erreicht ist.

Machen wir nun mit Hulett die Annahme, dass die Paste, die sich über dieser Schicht befindet, die Diffusion der Schwefelsäure verlangsamt, so kann der herrschende Zustand ein relativ stabiler sein, falls, wie wir annehmen, die Hydrolyse in der Flüssigkeit ohne Katalyse sehr langsam vor sich geht. Die Flüssigkeit wird also nur in der äusserst dünnen Schicht, die das Quecksilber berührt, die Zusammensetzung haben, die E_2 entspricht; der grösste Teil der Flüssigkeit wird in seiner Zusammensetzung dem Punkte m entsprechen. Es ist nun auch deutlich, was geschehen wird, wenn man die Elektrode rotieren lässt und dann sofort die E. K. der Kette bestimmt. Die vorhandene, sehr geringe Menge basischen Salzes wird in Lösung gehen, und die nunmehr homogene gemischte Flüssigkeit wird eine Zusammensetzung haben, die sehr nahe zu m liegt; sofort nach dem Rotieren wird auch die das Quecksilber berührende Schicht diese Zusammensetzung haben und damit auch die grössere *Hg*-Ionenkonzentration: die E. K. der Kette wird also infolge der Rotation zugenommen haben. Bald aber wird sie fallen, um schliesslich den Wert zu erreichen, der der Zusammensetzung und *Hg*-Ionenkonzentration in E_2 entspricht.

Die sich über der Paste befindliche Flüssigkeit wird selbstverständlich, wenn man sie auf eine Quecksilberoberfläche in ein neues Element bringt, dieselbe Erscheinung zeigen.

Wird aufs neue rotiert, so wiederholt sich derselbe Vorgang; inzwischen wird sich auf die Dauer die Zusammensetzung der ganzen Flüssigkeit merklich ändern; dementsprechend wird man nicht wieder dasselbe Maximum der E. K. erreichen.

Unsere Erklärung des veränderlichen Wertes der E. K. ist also gerade die Umgekehrte von der, die Hulett gibt; dieser erklärt die Zunahme durch Hydrolyse, unsere Erklärung dagegen nimmt die Hydrolyse als Ursache des niedrigern Gleichgewichtswertes an[1]).

Wir haben diese Erklärung erläutert unter Heranziehung der Fig. 6, weil wir in dieser Weise Huletts Prämissen sowie seiner Erklärung so nahe wie möglich kommen. Die Figg. 5 und 7 könnten indes ebenso gut herangezogen werden.

Auch nach Fig. 5 wird die Schicht, die die Quecksilberoberfläche berührt, der Zusammensetzung E_2 (Fig. 5) entsprechen können, da in derselben stets ein grosser Überschuss von Merkurosulfat vorhanden ist (z. B. Komplex c_2). Vielleicht entspricht das Schema der Fig. 7 den Tatsachen am besten. Hier wird das Gleichgewicht erreicht werden, ehe basisches Salz zur Abscheidung gekommen ist. Die Hydrolyse zeigt sich also (wenn man von Merkurosulfat und Wasser ausgeht) jetzt nur durch die Löslichkeitszunahme des Merkurosulfats[2]). Diese Zunahme der gesamten Hg-Konzentration in der Lösung wird indes begleitet von einer Abnahme der Hg-Ionenkonzentration. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit unmittelbar an der Elektrode wird durch S, die der darauf geschichteten Lösung (und somit auch die der Elektrodenflüssigkeit nach dem Rotieren) durch m angegeben.

In sämtlichen Fällen (Fig. 5, 6 und 7) wird durch Zusatz von Schwefelsäure die Zunahme der E. K. durch Rotation zunächst geringer werden und sodann fast gänzlich zum Verschwinden kommen. Wenn nämlich die Punkte E_1 und E_2 in dem Viereck $MZWH$ dem Punkte W sehr nahe liegen (viel näher als die Figuren angeben), so wird die Kurve E_2m' bereits bei geringen Schwefelsäurekonzentrationen mit der Kurve mm' zusammenfallen. Bei a (Fig. 5, 6 und 7) wird also die Hydrolyse von der Schwefelsäure fast ganz zurückgedrängt.

Die Kurve I in Fig. 1 hat, wie sich beim Vergleich ergibt, eine geringe Ähnlichkeit mit Sa in Fig. 7. Nur kann die Kurve I (Fig. 1)

---

[1]) Es ist nunmehr auch möglich einzusehen, was Hulett nicht zu erklären vermochte [z. B. Phys. Rev. **25**, 21 (1907)], weshalb die Zunahme der E. K. beim Rotieren einen ziemlich konstanten Wert aufweist.

[2]) Hulett [Phys. Rev. **27**, 358 (1908)] nimmt dagegen, ohne zureichenden Grund an, dass sich an der Elektrode alles in basisches Salz verwandelt.

doch nicht reellen Gleichgewichtszuständen entsprechen, da die Elektroden, die die Flüssigkeiten enthielten, deren Zusammensetzung die Kurve darstellt, nach dem Unterbrechen der Rotation eine noch stark abnehmende E. K. zeigten. Die gestrichelte Kurve in Fig. 7 gibt die mögliche Lage an.

Es würde nun zu weit führen, die hier gegebene Erklärung an sämtlichen von Hulett mitgeteilten Tatsachen zu prüfen. Soweit ich beim Studieren seiner Publikationen sehen kann, befindet sie sich damit in guter Übereinstimmung.

Ich begnüge mich deshalb damit, hier einige Bemerkungen über die Anwendung dieser Erklärung zu geben.

Unserer Auffassung nach (auch Huletts Auffassung müsste ihn unserer Ansicht nach zu dieser Konsequenz führen) müsste die Abnahme der E. K. nach dem Rotieren so lange dauern, bis der Normalwert der E. K. erreicht ist, sodann müsste sie konstant bleiben. Das Tatsachenmaterial gibt darüber indes nicht genügend Sicherheit. So wurde z. B. mehrmals beobachtet[1]), dass beim langen Fortsetzen der E. K. Bestimmungen an einer rotierten Elektrode, das Fallen der E. K. nicht aufhörte, als der Wert 1·0184 Volt (bei 25·0°) erreicht war.

Auch diese Erscheinung lässt sich von unserm Standpunkt wohl erklären[2]). Inzwischen erscheint es erwünscht, dass der Versuch grössere Gewissheit in dieser Richtung bringt.

Ferner ist es fraglich, ob sich eventuell abgeschiedenes basisches Salz noch weiter hydrolysieren wird. Dies hängt selbstverständlich völlig ab von der Zusammensetzung (u. a. der Schwefelsäurekonzentration) der Flüssigkeit, die sich damit in Berührung befindet. Versuche, wie die von Hulett[3]) und von Steinwehr[4]), in denen das Merkurosulfat mit stets frischen Mengen Wasser geschüttelt wurde, können hierüber keinen Aufschluss geben. Man kann z. B. für den in Fig. 5 dargestellten Fall untersuchen, was geschehen wird, falls man

---

[1]) Phys. Rev. **25**, 17 und 22 (1907); ebenda **27**, 363 (1908).

[2]) Es wäre z. B. sehr wohl denkbar, dass für ein in gewöhnlicher Weise zusammengesetztes Westonelement nicht E_2 (Fig. 6), sondern S die Zusammensetzung der Flüssigkeit angäbe, wenn nämlich das basische Salz sich nicht aus der Lösung absetzte. Es wirkt ja die Quecksilberoberfläche wohl beschleunigend auf die Hydrolyse, nicht aber auf die Abscheidung eines festen Stoffes. Hat sich aber nach wiederholtem Rotieren ein wenig basisches Salz gebildet, das bei der letzten Rotation nicht wieder in Lösung gegangen ist, so wird sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit an der Elektrode nicht bis S, jedoch bis E_2 ändern.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 491 (1904).

[4]) Zeitschr. f. Instrum. **25**, 205 (1905).

von Merkurosulfat und gesättigter Kadmiumsulfatlösung ausgeht, in relativen Mengen, die den Punkten c_2, c_3, c_4 und c_5 entsprechen. Nur in c_4 und c_5 würde sich das basische Salz noch weiter zersetzen. Unsere Erklärung hängt davon aber gar nicht ab und behält auch dann ihre völlige Gültigkeit.

Von Steinwehr bemerkt an derselben Stelle auf Grund der nämlichen Versuche, dass nach der Phasenlehre nur eine Lösung in Berührung mit zwei festen Stoffen koexistieren kann, und dass somit die Menge des vorhandenen basischen Salzes keinen Einfluss auf die E. K. ausüben kann. Dies ist natürlich richtig und ganz in Übereinstimmung mit unserer Erklärung. Wenn man aber ausgeht von einem Gemisch von festem Merkurosulfat, festem basischen Salz und gesättigter Kadmiumsulfatlösung, so muss man mit der Anwendung des Vorangehenden sehr vorsichtig sein. Man hat dann nämlich nicht immer völlige Sicherheit, dass auch nach dem Einstellen des Gleichgewichtes die beiden Salze noch als Bodenkörper vorhanden sind.

Hulett konstruierte Ketten mit einem solchen Gemische als Depolarisator. In diesen war nun aber die E. K. abhängig von der zugesetzten Menge basischen Salzes. Dies steht nun aber gar nicht im Widerspruch mit der Phasenregel. Denken wir uns, dass man das Verhältnis so wählt, dass folgeweise z. B. die Komplexe c_6, c_7 und c_8 (Fig. 6) vorhanden sind, so wird man in diesen drei Fällen drei verschiedene Flüssigkeiten in dem Gleichgewichtszustand erhalten. Die beobachtete Tatsache, die Hulett[1]) in sehr eigentümlicher Weise zu erklären versucht, ist somit, unserer Meinung nach, in völliger Übereinstimmung mit der Theorie.

Wir haben im obigen versucht, nachzuweisen, dass:

1. die Hulettsche Theorie[2]), wie er sie an der zitierten Stelle gibt, den Tatsachen nicht entspricht;

2. dass sich aber der Grundgedanke derselben mit den Tatsachen in Übereinstimmung bringen lässt.

3. Wir haben versucht, letzteres zu erreichen mittels Betrachtungen, die, im Zusammenhang mit der Kompliziertheit der Erscheinungen, sich nur unter sehr vereinfachten Voraussetzungen exakt durchführen lassen, die aber über die theoretisch vorhandenen Möglichkeiten einiges Licht zu verbreiten imstande sind. Sie können den Weg angeben, der in experimenteller Richtung u. E. fruchtbar sein könnte.

---

[1]) Phys. Rev. **27**, 355 (1908).
[2]) Phys. Rev. **27**, 337 (1908).

Jedenfalls wird auch hier das auf diesen theoretisch vorhergesehenen Möglichkeiten fussende Experiment den Durchschlag geben müssen.

Es wäre dementsprechend als verfrüht zu betrachten, bereits jetzt ein Urteil auszusprechen über die Zuverlässigkeit des Westonschen Elements in dieser Richtung. Auch falls tatsächlich Hydrolyse stattfindet, kann das Element dennoch sehr gut brauchbar sein.

Falls aber die in Fussnote 2, S. 707 gemachte Annahme sich als den Tatsachen entsprechend herausstellte (und es liegen bereits Andeutungen vor, die darauf hinweisen), so wäre die Zuverlässigkeit des Westonschen Elements in dieser Richtung eine ziemlich geringe, da dann stets die Möglichkeit vorliegen würde, dass basisches Salz zum Auskristallisieren gelänge. In diesem Falle wäre das einzige Rettungsmittel, Zusetzen von Schwefelsäure. Dass dann aber am Kadmiumamalgam sich Wasserstoff entwickeln würde, wäre dann eine neue nicht zu unterschätzende Schwierigkeit. Ausserdem bringt das Einführen einer Kette mit ganz anderer E.K. in die Praxis neue Schwierigkeiten, so dass man wohl nicht bald dazu übergehen wird; u. E. lässt sich vorderhand ein definitives Urteil noch nicht aussprechen. Jedenfalls verdient die Angelegenheit in hohem Masse die Beachtung der Elektrochemiker.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Juni 1910.

Über die Adsorption an Kristallen.

V. Mitteilung:

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen[1].

Von

R. Marc.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Jena.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 10.)

In meiner letzten Mitteilung über dieses Thema hatte ich darauf hingewiesen, dass es wichtig sei, die Oberflächeneigenschaften der Kristalle einem nähern Studium zu unterziehen, und dass hierzu die Untersuchung der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen einen Beitrag liefern dürfe.

Ich hatte bereits damals erwähnt, dass die Untersuchungen von Freundlich[2]) und seinen Mitarbeitern, wonach die verschiedenen Stoffe an den verschiedensten Adsorbenzien in gleicher Reihenfolge adsorbiert werden, nur so lange Gültigkeit besitzen, als es sich um amorphe Adsorbenzien handelt. Schon der erste Versuch mit kristallisierten Adsorbenzien ergab ein gerade entgegengesetztes Verhalten. Kaliumsulfat adsorbierte Chinolingelb, Ponceaurot und Bismarckbraun sehr stark Methylviolett, Methylenblau und Patentblau dagegen gar nicht oder nur ganz unwesentlich. Harnsäurekristalle dagegen färbten sich gerade mit Methylviolett, Methylenblau, Patentblau und Bismarckbraun, während sie von Ponceaurot und Chinolingelb in keiner Weise angefärbt wurden. Ebenso wie das Kaliumsulfat durch die anfärbenden Zusätze in seinem Kristallhabitus merklich beeinträchtigt wird, ist dies auch bei der Harnsäure der Fall. Die kleinen rechtwinkligen Kristalle, wie man sie aus einer heissgesättigten Lösung erhält, treten ganz ebenso auf, wenn man der Lösung Ponceaurot und Chinolingelb zusetzt. Aus Methylviolett und Methylenblau enthaltenden Lösungen dagegen erhält

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910).

[2]) Freundlich u. Masius: van Bemmelen-Festschrift (1910). Masius: Dissertation Leipzig 1908.

man meist gestreckte Bipyramiden und aus Lösungen mit Bismarckbraun grosse treppenförmige, dabei fast häutchendünne Kristalle.

Die Erklärung, die man sich für dieses abweichende Verhalten der kristallinischen Adsorbenzien von den amorphen zu geben vermag, ist äusserst einfach:

Während die Oberflächeneigenschaften aller amorphen und ebenso aller flüssigen Stoffe qualitativ gleicher Art sein müssen und sich nur quantitativ voneinander unterscheiden, sind bei den Kristallen durch die Betätigung der Kristallkräfte andere Oberflächeneigenschaften zu erwarten. Dagegen müssen wir annehmen, dass kristallographisch gleiche Flächen verschiedener Stoffe gleichfalls qualitativ gleiches Verhalten zeigen, d. h. alle Stoffe in gleicher Reihenfolge adsorbieren sollten. Aus der Identität des flüssigen und amorphen Zustands folgert sich auch, dass die gelösten Stoffe in derselben Reihenfolge an der Grenzfläche amorph-flüssig adsorbiert werden, in der sie die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig erniedrigen. Thermodynamisch lässt sich ja nur die Notwendigkeit ableiten, dass sie in der gleichen Reihenfolge adsorbiert werden, in der sie die Oberflächenspannung an der Grenzfläche amorph-flüssig erniedrigen[1]. Diese Oberflächenspannung ist aber bekanntlich experimentell nicht bestimmbar.

Zwischen der Oberflächenspannung kristallinisch-flüssig und derjenigen flüssig-gasförmig wird keinerlei analoge Beziehung zu erwarten sein. Wohl aber berechtigt uns die experimentell weitgehend bestätigte thermodynamisch abgeleitete Beziehung zwischen Adsorption und Erniedrigung der Oberflächenspannung an der gleichen Grenzfläche dazu, aus der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen auf die Beeinflussung der Oberflächenspannung Lösung-Kristall durch dieselben einen Schluss zu ziehen.

Es lagen demnach in erster Linie folgende experimentellen Aufgaben vor.

1. Nachzuweisen, dass die Anfärbung von Kristallen tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist.

2. Nachzuweisen, dass die verschiedenen Adsorbenzien kristallographisch gleiche Flächen in gleicher Reihenfolge anfärben, dass dagegen diese Reihenfolge von der chemischen Zusammensetzung unabhängig ist.

Beide Fragen konnten in bestätigendem Sinne beantwortet werden. Ausserdem konnte aber eine neue Tatsache gefunden werden, die für die Kenntnis des Mechanismus der Adsorption an und für sich von

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 51—52.

Bedeutung zu sein scheint, und die meine in der letzten Abhandlung, S. 721, auf Grund meiner Versuche mit Farbstoffbremsung ausgeführte Theorie in bester Weise bestätigt.

Es erwies sich nämlich, dass die Verteilung zwischen Lösung und Kristall dem Adsorptionsgesetz gehorcht. Der Exponent $^1/_n$ schwankt in einigen Fällen zwischen $^1/_3$ und $^2/_3$, in einzelnen Fällen ist er jedoch praktisch gleich 1, wie dies ja auch bei amorphen Stoffen mit geringer Adsorption bisweilen beobachtet worden ist. Es erwies sich aber, dass das Adsorptionsgesetz nur bis zu einer gewissen obern Grenze Gültigkeit besitzt, und dass bei einer höhern Farbstoffkonzentration die adsorbierte Menge von der gelösten Menge vollständig unabhängig wird. Es existiert also eine Grenze der Aufnahmefähigkeit, eine Sättigungsgrenze, und dieses dürfte nicht nur für Kristalle der Fall sein, sondern vermutlich für alle Stoffe, nur mit dem Unterschied, dass diese Grenze für viele amorphe Stoffe wesentlich höher liegen dürfte. Eine Bestätigung dieser letztern Annahme sehe ich darin, dass Freundlich in einzelnen Fällen, nämlich bei der Adsorption von Strychninnitrat durch As_2O_3[1]) und von Kristallviolett durch Kohle[2]), sowie L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler[3]) bei der Adsorption von Essigsäure und Buttersäure durch Eisenoxyd ebenfalls eine Unabhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration in der Lösung beobachtet haben. Freundlich[4]) weist auch darauf hin, dass hier eine Untersuchung in grösserer Verdünnung von Wichtigkeit wäre. Zweifellos wird man dann gleichfalls zu einer Grenze gelangen, unterhalb deren das Adsorptionsgesetz gültig ist.

Die Untersuchungsmethode.

Was zunächst die Frage anlangt, ob die Anfärbung von Kristallen ein Adsorptionsvorgang sei, so war diese zweifellos am sichersten durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme zu lösen. Als adsorbierende Stoffe mussten feine, aber aus relativ gut ausgebildeten Individuen bestehende Kristallpulver verwendet werden, wie man sie durch Fällung unter gewissen Bedingungen leicht erhalten kann. Die Pulver mussten rein und möglichst schwerlöslich sein, denn die meisten Farbstofflösungen sind kolloidaler oder semikolloidaler Natur und werden zum Teil bereits durch relativ geringe Elektrolytmengen sedimentiert. Bei einigermassen löslichen Stoffen dürfen also nur Nichtelektrolyte verwendet werden,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 399 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 284 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 665 (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 400 (1910) (Fussnote).

doch war die Auswahl unter den schwerlöslichen Stoffen genügend gross. Die Verteilung wird in der Weise bestimmt, dass zu einer genau abgewogenen Menge des Kristallpulvers eine bestimmte Menge Farbstofflösung hinzugesetzt wird, zunächst eine Minute mit der Hand gut durchgeschüttelt wird, um eine gute Verteilung des adsorbierenden Pulvers zu bewirken, da die meisten feinen Pulver leicht zur Bildung von Klümpchen neigen; dann wird im Thermostaten bei 21° etwa 15 Minuten langsam über Kopf geschüttelt und etwa eine halbe Stunde im Thermostaten zum Absetzen des Pulvers belassen, hierauf zentrifugiert und die Lösung durch eine Pipette vom Pulver abgehoben und in ein Reagensglas gebracht. In vielen Fällen ist diese Lösung noch nicht vollständig klar, sie wird daher noch einige Zeit — etwa zwölf Stunden — stehen gelassen, wodurch fast stets vollständige Klärung erzielt wurde. Irgendwelche Filter waren natürlich nicht anwendbar. Die nicht durch Adsorption verbrauchte Farbstoffmenge wurde kolorimetrisch bestimmt. Als Gefässe dienten mir etwas dickwandige Eprouvetten der gebräuchlichen Dimensionen, die an ihrem untern Ende eine eiförmige, etwa 4 ccm fassende Erweiterung trugen; sie wurden mit Korken verschlossen, die mit Farbstofflösung von der gleichen Konzentration vorbehandelt waren, und versiegelt.

Zur Lösung der zweiten Frage wären prinzipiell zwei Wege möglich: der erstere, der manchem vielleicht als der eindeutigere erscheinen möchte, erwies sich bei näherer Überlegung als experimentell nicht durchführbar. Dieser Weg hätte darin bestanden, Dünnschliffe grösserer Kristalle nach einer bestimmten Fläche darzustellen und die Adsorption durch Behandlung dieser Dünnschliffe mit Farbstofflösungen und nachheriges Kolorimetrieren gegen gefärbte Gläser festzustellen. Dieser Weg ist ungangbar, denn erstens ist die Färbung nur in den allerwenigsten Fällen genügend stark, um auf diese Weise gemessen zu werden, und zweitens wäre es notwendig, da grössere Flächen schwerlöslicher Stoffe erforderlich sind, natürliche Kristalle zu verwenden, und diese sind bekanntlich selten von einwandfreier Reinheit. Der wichtigste Einwand gegen diese Methode aber ist der, dass eine durch Schleifen hergestellte Fläche niemals die Eigenschaften einer natürlichen Fläche besitzt. Es ist gar nicht zu vermeiden, dass Schleifmittel oder Poliermittel an der Oberfläche haften bleibt und in die feinen, durch die Operation hervorgerufenen Risse hineingerieben wird. Es gibt keine reine künstliche Fläche! Man kann sich von dem Einfluss solcher Verunreinigungen leicht überzeugen, wenn man einen gewachsenen Kristall aus seiner Lösung nimmt, eine Fläche anschleift und dann weiter

wachsen lässt. Der Kristall wird an dieser Stelle niemals gleichmässig weiter wachsen, und wenn er schliesslich wieder ganz von natürlichen Flächen umgeben ist, so wird die Schliffstelle stets infolge dieses ungleichmässigen Wachsens als eine trübe Grenzschicht im Kristall bemerkbar werden. Es genügt übrigens in den meisten Fällen, mit dem Finger über eine Kristallfläche zu fahren, um diese Wirkung, wenn auch weniger deutlich, hervorzurufen. Dass also eine so misshandelte Fläche niemals zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften Verwendung wird finden können, dürfte einleuchtend sein; aber auch gegen manche Schlüsse, die aus der Auflösung oder Abscheidung an solch künstlichen Kristallflächen gezogen worden sind, kann man den obigen Umstand als Einwand erheben. Es ist also die eindeutigste Methode noch nicht die einwandfreieste.

Der zweite Weg bestand darin, Pulver mehr oder weniger gut ausgebildeter mikroskopischer Kristalle als Adsorbenzien zu verwenden, und zwar jedesmal eine Reihe isomorph kristallisierender Stoffe. Im Mikroskop überzeugt man sich, ob in allen Fällen der Habitus der Kristalle der gleiche ist. Ist das der Fall, so kann man annehmen, dass die beobachtete Wirkung sich auf kristallographisch identische Flächen bezieht. Natürlich sind geringe Ungenauigkeiten hier nicht ausgeschlossen. Denken wir uns z. B. zwei isomorphe Stoffe, die beide nur aus Prisma und basischer Endfläche bestehen, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Prismen beider Stoffe im Mittel im Vergleich zur Basis gleich lang ausgebildet sein werden; wenn also Endfläche und Prisma sich bezüglich der Adsorption verschieden verhalten, so wird dies im einen Fall stärker zum Ausdruck kommen müssen als im andern. Nun haben aber die Kristalle in den seltensten Fällen diese einfache Ausbildung; es werden vielleicht noch verschiedene Pyramiden und Domenflächen hinzukommen und das Bild noch mehr verwirren. Wir können daher auch keineswegs erwarten, eine strenge, quantitativ darstellbare Übereinstimmung zu finden, wohl aber eine einigermassen gute qualitative, sofern wir nur immer solche Kristalle vergleichen, die ähnlich ausgebildet sind.

Nun sind allerdings die meisten isomorphen Stoffe von chemisch ähnlicher Zusammensetzung. Ein Beweis, dass die chemische Zusammensetzung ohne Einfluss auf die Adsorption ist, kann aber dadurch erbracht werden, dass gezeigt wird, dass umgekehrt chemisch analoge oder gar identische Stoffe sich bezüglich der Adsorption wesentlich verschieden verhalten, sobald sie in verschiedener Kristallform vorliegen, unter Umständen sogar, sobald sie Abweichungen nur im Kristallhabitus zeigen.

Als Adsorbenzien habe ich daher durch Fällung erhaltene Pulver schwerlöslicher Stoffe gewählt. Inwieweit die oben gestellten Anforderungen der Ausbildung erfüllt sind, wird in jedem einzelnen Falle erwähnt werden. Pulver natürlicher Kristalle, die gut nach einer bestimmten Fläche spalten, sind auch bisweilen verwendet worden, doch kann diesen Messungen niemals das gleiche Gewicht wie denen an reinen künstlichen Stoffen beigelegt werden.

Die Farbstoffe.

In der Auswahl der Farbstoffe glaubte ich mich auf eine verhältnismässig geringe Anzahl beschränken zu können. Vielfach kommen nur vier: Methylenblau, Methylviolett, Rotponceau, Chinolingelb, in mehrern Fällen ausserdem noch Kongorot und Bismarckbraun zur Verwendung. Letzteres gibt nur unter gewissen Umständen sichere Resultate, und zwar aus folgendem Grunde. Durch Adsorption findet nämlich eine Zerlegung des Farbstoffs statt, es bleibt ein rein gelber Farbstoff zurück[1]), der jedenfalls kein verdünntes Braun, sondern eben einen ganz andern Farbstoff darstellt. Die Messungen mit Bismarckbraun sind daher nur da einigermassen genau, wo die Adsorption verhältnismässig gering ist. Kongorot kann nur dort angewendet werden, wo die Löslichkeit praktisch gleich Null ist, da es durch sehr geringe Mengen eines Elektrolyten bereits ausgefällt wird, ausserdem wird es von sämtlichen untersuchten Adsorbenzien sehr stark adsorbiert und kommt daher bei der Vergleichung der Adsorptionsstärke kaum in Betracht.

Das Kolorimeter

war ein im Institut vorrätiges, von Altmann geliefertes Kastenkolorimeter zur Bestimmung von Titan- und Eisengehalt in Mineralien. Es besteht aus einem langen, rechteckigen Kasten von den Dimensionen $35 \times 13{\cdot}5 \times 13{\cdot}5$, der innen und aussen schwarz ausgekleidet ist. Am vordern Ende ist derselbe durch eine Glasplatte verschlossen. Hier können von oben zwei rechteckige Glasgefässe eingesetzt werden, die die Flüssigkeiten enthalten. Mittels zweier Pappschieber wird ein Teil der Flüssigkeitssäule herausgeblendet. In dem einen Gefäss befindet sich die zu prüfende Lösung, in dem andern eine solche von bekannter Konzentration. Diese wird so lange verdünnt, bis sie der erstern gleich erscheint.

---

[1]) Wie ich nachträglich durch Herrn Prof. Vongerichten erfuhr, ist Bismarckbraun kein einheitlicher Farbstoff, sondern ein Gemisch mehrerer Farbstoffe, so dass sein Verhalten hierdurch leicht erklärt wird.

Hierbei sind folgende Einzelheiten innegehalten worden:

Das Kolorimeter wird je nach der Witterung gegen den Himmel oder eine weisse Wand gehalten. Am geeignetsten für alle Farbstoffe ist ein gleichmässig weiss bewölkter, aber heller Himmel. Als Zeit wurden daher möglichst die Stunden von 11 bis 3 Uhr innegehalten. Gegen unbewölkten Himmel können nur wenige Farbstoffe kolorimetriert werden. Die Güte der Übereinstimmung ist von der Güte der Beleuchtung ausserordentlich stark abhängig. Die Verdünnung der Lösung geschah mit einem nicht kalibrierten Instrument, so dass ich niemals wissen konnte, wie verdünnt der Inhalt des Gefässes war; auf diese Weise wird Selbsttäuschung ausgeschlossen. Ferner war es stets notwendig, die Stellung der Gefässe zu wechseln, sobald ihr Inhalt annähernd die gleiche Helligkeit besass, da das Licht nur selten vollständig senkrecht mit gleicher Stärke auffällt.

Die Genauigkeit, die ich anfänglich an klaren Tagen erzielte, war etwa 5% des Wertes, später konnte ich die dunklern Farbstoffe bis auf 1% genau an guten Tagen einstellen. An trüben Tagen aber, die leider fast in der Mehrzahl waren, erreichte die Genauigkeit oft kaum 10%, namentlich bei dem hellen Chinolingelb, das überhaupt stets die am wenigsten genauen Bestimmungen ergab. Natürlich gibt es ausserdem für jeden Farbstoff ein Konzentrationsintervall, bei dem die Kolorimetrierung die günstigsten Resultate liefert.

Die Fehlergrenze gestattet häufig nur sehr angenäherte Angaben, vielfach erreicht die Adsorption kaum die obere Fehlergrenze. Da wo sie weit hinter derselben zurückbleibt, können wir natürlich überhaupt nicht von Adsorption mit Sicherheit reden.

Die Messungen.

I. Die Adsorptionsisotherme.

Es wurden eingehend untersucht die Adsorptionsisothermen von Methylenblau, Bismarckbraun und Methylviolett an Harnsäure, von Ponceaurot an Baryumsulfat und an Baryumcarbonat und von Methylviolett an Strontiumcarbonat.

Bei der Adsorptionsmessung von Harnsäure mussten mit Harnsäure gesättigte Farbstofflösungen zur Verwendung gelangen, da die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser nicht vollständig zu vernachlässigen ist; es müssen daher sämtliche Manipulationen im Thermostaten vorgenommen werden. Als Adsorbens wurde eine reine, von Kahlbaum bezogene Harnsäure verwendet. Das Pulver bestand aus äusserst kleinen, mit

der stärksten Vergrösserung eben deutlich erkennbaren rechteckigen Kriställchen.

Tabelle 1.

Methylenblau an Harnsäure.

Je 2 g Harnsäure mit 10 ccm Farbstofflösung.

Nr.	c	$c:l$	l	a	Erklärung der Buchstaben
3 u. 4	0·02	50 : 40	0·016	0·004	c = Konz. des Farbstoffs vor der Adsorption, ausgedrückt in g pro 100 ccm
5	0·0267	50 : 42·2	0·0224	0·0042	
6	0·04	50 : 46·5	0·0368	0·0032	
7	0·01	50 : 31·5	0·0060	0·0040 *	l = Konz. des Farbstoffs nach der Adsorption in g pro 100 ccm
8	0·005	50 : 22·1	0·0022	0·0028	
9	0·004	50 : 21·3	0·0017	0·0023	
10	0·0033	50 : 13·7	0·0009	0·0024	
11	0·0027	50 : 14·8	0·0008	0·0019	a = durch Adsorption entzogene Menge = $c - l$
12	0·0019	50 : 13·7	0·0005	0·0014	

Man sieht deutlich, dass bis zu dem Versuch 7 die adsorbierte Menge von der Konzentration in der Lösung unabhängig ist. Der etwas abweichende Wert der Messung 6 erklärt sich durch einen Fehler in der Bestimmung des Verhältnisses $c:l$ von etwa 1%, also einem weit innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Fehler. Die meisten angeführten Verhältnisse sind Mittelwerte aus zwei bis drei Messungen. Von Versuch 8 ab fallen die Werte von a gleichzeitig mit denjenigen von l. Lediglich Versuch 10 weicht aus der Reihe stark ab, es dürfte hier ein experimenteller Fehler vorliegen. Zufälligerweise ist für diesen Wert auch nur eine einzelne Messung ausgeführt worden. Die Berechnung der Adsorptionsisotherme von Versuch 8 ab ist nach der Formel $a = kl^{1/n}$ berechnet worden. Der Wert von $1/n$ ist durch probeweises Einsetzen der Werte $^1/_3$, $^1/_2$, $^2/_3$ ermittelt worden. Genauere Angabe dieses Wertes ist bei der Unsicherheit der Bestimmungen überflüssig.

Wir erhalten so folgende Werte:

l	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$		
		$1/n = {}^1/_3$	$1/n = {}^1/_2$	$1/n = {}^2/_3$
22	28	28*	28*	28*
17	23	26	25	25
9	24	21	18	16
8	19	20	17	15
5	14	17	14	11

Wir sehen daraus, dass der Verlauf der Isotherme durch den Exponenten $1/n = {}^1/_3 - {}^1/_2$ relativ gut wiedergegeben wird.

Tabelle 2.

Bismarckbraun an Harnsäure.

Serie II. Je 2 g Harnsäure + 10 ccm Lösung				Serie III. Je 1 g Harnsäure + 10 ccm Lösung			
Nr.	c	l	a	Nr.	c	l	a
1	0·04	0·0126	0·0274	1	0·05	0·04	0·01
2	0·02	0·0044	0·0156	2	0·04	0·03	0·01
3	0·0134	0·0028	0·0106	3	0·035	0·022	0·013
5	0·0268	0·0064	0·0204	4	0·030	0·018	0·012
				5	0·025	0·0144	0·0106
				6	0·020	0·0087	0·0113
				7	0·015	0·0049	0·0101
				(8	0·010	0·0024	0·0076) ?
				9	0·0125	0·0044	0·0081
				10	0·0111	0·0035	0·0076
				11	0·0091	0·0033	0·0058
				12	0·0083	0·0022	0·0061

Die Versuche der Serie II sind an je 2 g, die der Serie III an je 1 g Säure ausgeführt. Versuche 1 bis 7 der Serie III zeigen wieder deutlich die Unabhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration in der Lösung bei höhern Konzentrationen. Die a-Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen konstant, während die c-Werte von 0·04 bis 0·0049 variieren. Die Versuche 7 bis 12 unter Hinzuziehung der Versuche 2 bis 5 der Serie II können wiederum zur Berechnung des Verlaufs der Adsorptionsisotherme dienen, letztere nach Division der a-Werte durch 2. Man erhält dann folgende Werte:

$$\log K = 0{\cdot}4943 - 1 \qquad 1/n = {}^2/_3.$$

l	$a_{\text{gef.}}$	$a_{\text{ber.}}$
0·0049	0·0101	0·0090
0·0044	0·0080	0·0083
0·0035	0·0076	0·0072
0·0033	0·0058	0·0069
0·0028	0·0053	0·0062
0·0022	0·0061	0·0053
0·00193	0·00514	0·0048

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der grossen Verdünnungen, um die es sich handelt, und der wenig genauen analytischen Methode befriedigend.

Tabelle 3.

Methylviolett an Harnsäure, je 1 g Harns.

Nr.	c	l	a	Nr.	c	l	a
1	0·00333	0·00224	0·00109	5	0·000835	0·00032	0·00052
2	0·00222	0·00085	0·00137	6	0·000556	0·000214	0·000342
3	0·00167	0·00074	0·00093	7	0·000417	0·000081	0·000336
4	0·00111	0·00043	0·00068	8	0·000278	0·000040	0·000238

Auch hier zeigen die Werte 1—3 eine deutliche Unabhängigkeit der a-Werte von den l-Werten. Die Versuche 3—6 lassen sich zur Berechnung des Verlaufes einigermassen verwenden, man erhält:

$$\log K = 0{\cdot}7071 - 2 \qquad 1/n = {}^2/_3 .$$

l	a gef.	a ber.
0·00074	0·00093	0·00090
0·00043	0·00068	0·00063
0·00032	0·00052	0·00051
0·00021	0·00034	0·00039

Tabelle 4.

Ponceau *RR* an Baryumsulfat.

Nr.	c	l	a	Nr.	c	l	a
73	0·07	0·019	0·051	60	0·05	0·008	0·042
72	0·08	0·033	0·047	61	0·04	0·0067	0·0333
71	0·09	0·041	0·049	53	0·03	0·0043	0·0257
69	0·0675	0·019	0·049	54	0·024	0.0033	0·0207
68	0·09	0·032	0·058	55	0·018	0·0025	0·0155
66	0·09	0·041	0·049	56	0·015	0·0024	0·0126
64	0·07	0·018	0·052	57	0·010	0·0008	0·0092
63	0·08	0·034	0·046	12	0·0075	0·0013	0·0062
59	0·06	0·014	0·046				

Die Versuche der ersten Spalte zeigen die Unabhängigkeit der a-Werte von den c-Werten. Die Versuche der zweiten Spalte dienen zur nachstehenden Berechnung des Verlaufes:

$$\log K = 0{\cdot}7559 \qquad 1/n = 1.$$

l	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$	l	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$
0·008	0·042	0·046	0·0025	0·0155	0·0142
0·0067	0·033	0·038	0·0024	0·013	0·0137
0·0043	0·026	0·025	0·0008	0·009	0·005
0·0033	0·021	0·019	0·0013	0·006	0·007

Tabelle 5.

Ponceau *RR* an Baryumcarbonat, je 1 g Carbonat + 10 ccm Lösung.

Nr.	c	l	$a_{gef.}$	$a_{ber.}$ $\log K = 0{\cdot}3829$ $1/n = {}^1/_2$
244	0·07	0·044	0·026	
238	0·05	0·025	0·025	
239	0·04	0·016	0·024	
245	0·035	0·011	0·024	
235	0·03	0·0085	0·0215	0·0223
241	0·025	0·0065	0·0185	0·0195
236	0·02	0·0035	0·0165	0·0143
237	0·015	0·0022	0·013	0·0113
242	0·010	0·0014	0·0086	0·009
243	0·0067	0·0008	0·0059	0·0068

Tabelle 6.

Methylviolett an Strontiumcarbonat, je 1 g Carbonat + 10 ccm Lösung.

Nr.	c	l	$a_{\text{gef.}}$	$a_{\text{ber.}}$ $\log K = 0{\cdot}5119-1$ $1/n = 1/1$
250	0·07	0·055	0·015	0·018
251	0·05	0·039	0·011	0·013
253	0·04	0·030	0·010	0·010
252	0·035	0·026	0·0094	0·0083
255	0·03	0·021	0·0086	0·0069
254	0·025	0·018	0·0074	0·0057
256	0·02	0·015	0·0050	0·0049
257	0·015	0·012	0·0032	0·0038
258	0·010	0·0081	0·0019	0·0026
259	0·0067	0·0048	0·0019	0·0016
260	0·005	0·0036	0·0014	0·0012

In allen angeführten Fällen, mit Ausnahme des letzten, Tabelle 2, sehen wir, wie bereits mehrfach erwähnt, die Unabhängigkeit der a-Werte, d. i. der adsorbierten Menge von der in Lösung vorhandenen Menge, in einem ziemlich beträchtlichen Intervall. Eine Beziehung von $l:a$ tritt meist erst bei recht niedrigen Farbstoffkonzentrationen ein. Es besitzt also jedes der untersuchten sehr heterogenen Adsorbenzien für die verschiedenen Farbstoffe eine Sättigungsgrenze, über die hinaus Farbstoff nicht aufgenommen wird. Der einzige Fall, wo diese Grenze nicht erreicht wurde, Methylviolett an Strontiumcarbonat, ist ein Fall relativ schwacher Adsorption. Grössere Konzentrationen von Methylviolett lassen sich wegen dessen schlechter Löslichkeit nicht wohl verwenden. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass auch hier, wie überhaupt in allen Fällen, eine solche Grenze existiert. Unterhalb der Sättigungsgrenze besteht die bekannte Adsorptionsbeziehung $a = kl^{1/n}$. Allerdings ist in zwei von den untersuchten Fällen der Wert $1/n$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1, in zwei Fällen ist er ca. $1/2$ und in zwei weitern ca. $2/3$.

Die Anlehnung der gefundenen a-Werte an die berechneten muss in allen Fällen als befriedigend angesehen werden, wenn man bedenkt, dass die zur kolorimetrischen Bestimmung gelangenden Lösungen zum grössten Teil bereits ausserordentlich verdünnt gewesen sind. Geringe Schwankungen in der Verteilung des Adsorbens oder Abweichungen vom Gleichgewicht müssen ziemlich erhebliche Fehler bedingen.

Die Reihenfolge der Adsorption an den verschiedenen Kristallarten.

Die Versuche dieses folgenden Abschnittes wurden in der Art ausgeführt, dass je 1 g der verschiedenen Adsorbenzien mit je 10 ccm der

Farbstofflösungen geschüttelt wurden, und zwar wurde jeder Farbstoff in drei Konzentrationen angewendet, 0·03, 0·015, 0·0075 g in 100 ccm. Dies ist der Sicherheit wegen erforderlich, auch kann man sich nur dadurch überzeugen, ob nicht die gefundene adsorbierte Menge der Sättigungsgrenze entspricht. Bei den Konzentrationen 0·03 ist dies mehrfach der Fall, bei denjenigen 0·015 in keinem einzigen Falle. Nur dann, wenn die mir zur Verfügung stehende Menge von Adsorbens sehr gering war, wurde mit jedem Farbstoff nur je ein Versuch angestellt, und zwar dann stets mit der Konzentration 0·015. Zum Vergleich sind nur die mit der Konzentration 0·015 angestellten Messungen herangezogen, und zwar wird die Stärke der Adsorption am günstigsten durch den Quotienten $\frac{a}{l}$ ausgedrückt. Bleibt die Abnahme der Farbstoffkonzentration nicht weit hinter der äussersten Fehlergrenze (10 %) zurück und ist in allen Fällen einsinnig, so wird dieselbe berücksichtigt. Ist die Abnahme geringer als 5 %, oder ist ihr Sinn in den einzelnen Fällen entgegengesetzt, so wird sie nicht berücksichtigt, und die adsorbierte Menge einfach gleich Null gesetzt. Eine Grenze, unterhalb deren Änderungen nicht berücksichtigt werden, muss man setzen, denn bisweilen wird ja auch die Lösung nach der Reaktion infolge der Fehler der Analysenmethode als konzentrierter gefunden als vorher. Diese Abweichung muss dann natürlich gleichfalls unberücksichtigt bleiben, da wir keine negativen adsorbierten Mengen einführen können.

Die Stärke der Adsorption kann natürlich nur dazu dienen, die Reihenfolge in der die verschiedenen Farbstoffe an ein und demselben Adsorbens adsorbiert werden, festzustellen, irgendwelche absolute Bedeutung haben die Zahlen selbstverständlich nicht, da ja die Grösse der verschiedenen Oberflächen uns vollständig unbekannt ist.

Die erste Versuchsreihe ist an den rhombischen Sulfaten des Baryums, Strontiums und Bleies, sowie dem Chromat des Baryums ausgeführt worden. Sämtliche Sulfate wurden durch Fällung reiner Lösungen in der Siedehitze mit siedender, mässig verdünnter Schwefelsäure erhalten, während das Chromat in ähnlicher Weise mit Kaliumchromat erhalten wurde. Die Fällungen wurden bis zur vollständigen Abwesenheit von Cl- und SO_4-Ion gewaschen und bei ca. 150° getrocknet. Alle Präparate stellen äusserst kleine Stäbchen (rhombische Prismen) dar, mit Ausnahme des Strontiumsulfats, das in rhombischen Blättchen (basische Endfläche) ausgeschieden ist.

Die Tabelle 7 zeigt zunächst folgende Übereinstimmungen. Methylenblau wird in allen Fällen praktisch nicht, Methylviolett in sämtlichen

Tabelle 7.

$BaSO_4$	$SrSO_4$	$PbSO_4$	$BaCrO_4$	
0	0	0	0	Methylenblau
2·75	0·111	0·579	0·456	Chinolingelb
0·064	0·103	0·913	4·36	Bismarckbraun
3·29	0·087	0·840	0·500	Ponceaurot
0·079	0	0·095	0·389	Methylviolett
sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	Kongorot

Fällen sehr schwach adsorbiert. Bei dem an und für sich sehr wenig adsorbierenden Strontiumsulfat ist diese Adsorption nicht mehr messbar. Einigermassen stark wird dagegen Methylviolett am Baryumchromat adsorbiert. Chinolingelb und Ponceaurot werden in allen vier Fällen deutlich, und zwar angenähert gleich stark adsorbiert. Bismarckbraun wird an Strontium- und Bleisulfat angenähert mit der gleichen Stärke adsorbiert wie Ponceaurot und Chinolingelb. Dagegen wird es an Baryumsulfat ganz wesentlich schwächer, an Baryumchromat ausserordentlich viel stärker adsorbiert. Dies sind die beiden einzigen Fälle, die die Übereinstimmung der vorliegenden Tabelle stören. Wodurch diese Abweichung zu erklären ist, lässt sich schwerlich feststellen. Um zu sehen, wie sich ein in einem andern System kristallisierender, aber ähnlich chemisch zusammengesetzter Stoff verhalten werde, wurde Gips gewählt. Die Messungen am Gips müssen wegen seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in gesättigter Gipslösung ausgeführt werden. Es ergaben sich die Werte von $\frac{a}{l}$ wie folgt: hier sind wegen der relativ geringen Adsorption für jeden Farbstoff sämtliche Werte angeführt.

Tabelle 8.

Adsorption der verschiedenen Farbstoffe am Gips.

	$\frac{a}{l}$ für $c = 0·03$	$\frac{a}{l}$ für $c = 0·015$	$\frac{a}{l}$ für $c = 0·0075$
Methylenblau	0·103	0·035	0·154
Chinolingelb	0·119	0·064	0·027
Bismarckbraun	0·250	0·316	0·563
Ponceaurot	0	0	0
Methylviolett	0·310	0·280	0·364

Wir sehen, wie zu erwarten war, an monoklinem Gips eine vollständig andere Adsorptionsreihenfolge, als an den rhombischen, wasserfreien Sulfaten. Methylenblau wird deutlich adsorbiert, Bismarckbraun und Methylviolett ziemlich stark, Ponceaurot dagegen nicht messbar

und Chinolingelb äusserst wenig. Aus der Tabelle 8 ist auch zu ersehen, wie wichtig es war, mehrere Werte bei verschiedenen Farbkonzentrationen zu untersuchen. Würden wir nur die zweite Spalte betrachten, so müsste nach unserer Voraussetzung die Adsorption des Methylenblaus als Null angegeben werden (unter 0·05), diejenige des Chinolingelbs dagegen noch erwähnt werden. Aus den andern beiden Spalten geht aber hervor, dass die Adsorption des Methylenblaus zweifellos die stärkere ist. Die $\frac{a}{l}$-Werte müssen ja von links nach rechts zunehmen oder mindestens konstant bleiben, je nachdem ob $1/n \leq 1$ ist. Danach ist anzunehmen, dass der zweite Wert für Methylenblau wesentlich zu tief, der zweite für Chinolingelb dagegen zu hoch ausgefallen ist. Die sämtlichen Bestimmungen dieser zwei Farbstoffe überschreiten ja überhaupt nur knapp die obere Fehlergrenze (0·1). Es folgen nun einige Versuchsreihen an schwerlöslichen neutralen Carbonaten. Zunächst den Carbonaten des Baryums, Strontiums und Bleis, die sämtlich durch Fällung einer norm. Chlorid-, bzw. Nitratlösung mit norm. Natriumbicarbonatlösung in der Siedehitze erhalten wurden. Tabelle 9.

Tabelle 9.

	Werte von a/l für $c = 0{\cdot}015$		
	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$PbCO_3$
Methylenblau	0	0	0
Chinolingelb	1·24	1·42	4·55
Bismarckbraun	sehr stark	sehr stark	2·50
Ponceaurot	5·25	4·20	3·54
Methylviolett	0·21	0·36	0·17

Diese gleichfalls im rhombischen System kristallisierenden Stoffe (ihre Ausbildung ist in allen drei Fällen säulig und zeigt vielfach Durchkreuzungszwillinge) zeigen in bezug auf die Adsorptionsreihenfolge durchaus Ähnlichkeit mit den rhombischen Sulfaten. Untereinander zeigen sie eine vollständige Harmonie, die bei den beiden ersten Gliedern sogar nahezu quantitativ ist. Um auch hier zu zeigen, dass die Adsorptionsreihenfolge von der chemischen Natur unabhängig ist, wurden die hexagonal als Rhomboeder kristallisierenden, chemisch analog zusammengesetzten Carbonate des Calciums und Magnesiums untersucht.

Calcit in gut ausgebildeten, mikroskopischen Rhomboedern darzustellen, ist leicht; am gleichmässigsten erhielt ich sie, wenn ich in eine bis nahe zum Sieden erhitzte normale Natriumbicarbonatlösung normale kalte Calciumchloridlösung tropfenweise einfliessen liess.

Rhomboedrischen Magnesit darzustellen, ist dagegen schwieriger.

Ich erhielt ihn nach einer Methode, die derjenigen von Sénarmont[1]) ähnlich war, indem ich eine ca. normale Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat mit einer äquivalenten Menge normaler Magnesiumsulfatlösung in der Kälte versetzte, die kalte klare Lösung in dickwandige Einschlussröhren füllte und diese im Bombenofen auf ca. 150° 2—3 Stunden lang erhitzte.

Von drei Beschickungen ergab mir die eine nur Rhomboeder, die andere überwiegend Rhomboeder, daneben auch Nadeln von $MgCO_3 + 3H_2O$, die dritte überwiegend Nadeln neben wenigen Rhomboedern. Diese letzte wurde verworfen, aus der zweiten wurden die Nadeln, die in kohlensäurehaltigem Wasser relativ leicht löslich sind, entfernt, indem der Niederschlag in Flaschen mit Selterswasser gegeben und hierin mehrere Stunden geschüttelt wurde. Ich erhielt so eine Gesamtausbeute von ca. $2^1/_2$ g reiner, mikroskopischer Rhomboeder. Mit dieser geringen Menge führte ich vier Bestimmungen mit vier verschiedenen Farbstoffen aus, indem ich nur je $^1/_2$ g Adsorbens mit je 5 ccm Lösung schüttelte.

Zur Unterstützung der so mit künstlichen Rhomboedern erhaltenen Resultate wurden noch einige Versuche an natürlichen Rhomboedern ausgeführt. Hierzu wählte mir Herr Geheimrat Linck aus der Sammlung des Instituts einen sehr reinen Magnesit aus St. Kathrein in Steiermark aus, von dem er mir einige Gramme abschlug. Das feingemahlene Mineral war rein weiss und zeigte nur in untergeordnetem Masse Bruchflächen; ganz überwiegend bestand es aus Spaltungsrhomboedern. In gleicher Weise erhielt ich ein Stück eines reinen Dolomitvorkommens (Dolomit vom Binnental) und ein Stück isländischen Doppelspats. Auch das Pulver dieser beiden Mineralien zeigte ganz überwiegend Spaltungsrhomboeder. Die Resultate der Adsorptionsversuche von diesen Stoffen finden sich in Tabelle 10 angeführt.

Tabelle 10.

	Werte von a/l für $c = 0{\cdot}015$				
	$CaCO_3$ gefällt	$MgCO_3$ rhomboedr. gefällt	Calcit isl. Doppelsp.	Dolomit vom Binnental	Magnesit von St. Kathrein
Methylenblau	0·071	0·23	0·19	0·17	0·35
Chinolingelb	0	0·057	—	—	0·11
Bismarckbraun	sehr stark	sehr stark	—	—	—
Ponceaurot	0	0·16	0·109	0·103	0·12
Methylviolett	0·364	stark	0·47	1·34	1·06
Kongorot	1·15	—	—	—	—

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 30, 137 (1850).

Kongorot konnte an Magnesit nicht untersucht werden, da dessen Löslichkeit bereits zu gross ist. Auch Methylviolett wird bei längerm Stehen mit der vom $MgCO_3$ abgeheberten Lösung ausgefällt, es musste daher gleich nach dem Zentrifugieren kolorimetriert werden. Da es hierbei noch nicht ganz klar ist, so kann ein genauer zahlenmässiger Wert für die Adsorption nicht angegeben werden. Bismarckbraun entfärbt sich beim Schütteln mit den Carbonaten, indem, wie bereits erwähnt, ein gelber Farbstoff in der Lösung verbleibt; die Farbe der Kristalle wird hellterracotta. Die Tabelle 10 zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung; Magnesit, Calcit und Dolomit adsorbieren in allen Fällen Methylenblau verhältnismässig schwach, immerhin aber weit stärker als Ponceaurot und Chinolingelb. Bei weitem am stärksten wird, abgesehen vom Bismarckbraun, Methylviolett adsorbiert. Wir haben hier also ein vollständig anderes Verhalten als bei den rhombischen Carbonaten.

Um schliesslich noch zu untersuchen, ob auch chemisch gleich zusammengesetzte Stoffe, die in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren, und solche, die zwar gleiches Kristallsystem, aber andere Ausbildungsform besitzen, sich bezüglich der Adsorption verschieden verhalten, wurde mit dem Calciumcarbonat künstlicher und natürlicher Aragonit, mit dem Magnesiumcarbonat ein natürliches Magnesitvorkommen verglichen, das in derben Massen auftritt, und dessen Pulver praktisch keine Rhomboederflächen, sondern nur unregelmässige Bruchflächen zeigte. Es war dies ein schlesisches Vorkommen (Frankenstein), das von Rammelsberg[1]) als besonders rein bezeichnet wird. Ferner wurde auf gewöhnliche Weise gefälltes und getrocknetes sphärolithisches $MgCO_3$ untersucht.

Der künstliche Aragonit, durch Fällung mit konzentrierten heissen Lösungen erhalten, bestand aus feinsten, mikroskopisch eben noch erkennbaren Sphärolithen. Er zeigte deutlich die Reaktion von Meigens. Der natürliche Aragonit, ein Vorkommen von Hüttenberg, war durchsichtig gelb, das Pulver nahezu rein weiss. Es zeigt, da ja der Aragonit bekanntlich nicht spaltet, nur unregelmässige Bruchflächen.

Wir sehen hier die ganz wesentlichen Abweichungen zwischen der Adsorptionsfolge am Calcit und derjenigen an den beiden Aragonitproben. Es zeigt sich aber auch eine merkliche Abweichung in der Reihenfolge zwischen dem Aragonit und den rhombischen, mit dem Aragonit isomorphen Carbonaten. Der Grund liegt hier, wie leicht

[1]) Mineralchemie S. 211 (1860).

Tabelle 11.

	Werte von a/l für $c = 0.015$		
	Aragonit gefällt	Aragonit von Hüttenberg	Calcit gefällt
Methylenblau	0.20	0.0	0.07
Chinolingelb	0.30	0.46	0
Ponceaurot	0.25	0.36	0
Methylviolett	—	0.71	1.15

einzusehen, in der Verschiedenheit der adsorbierenden Flächen. Dort Prismenfläche, hier Sphärolithe, bzw. unregelmässige Bruchflächen.

Tabelle 12.

	Werte von a/l für $c = 0.015$		
	Böhm. Magnesit gemahlen	$MgCO_3$ gefällt sphärolithisch	$MgCO_3$ gefällt rhomboedrisch
Methylenblau	fast vollst.	0.12	0.23
Chinolingelb	1.50	0.087	0.057
Ponceaurot	0	0.55	0.16
Methylviolett	fast vollst.	3.17	stark

Wir sehen in Tabelle 12 gleichfalls wesentliche Unterschiede bei ein und demselben chemischen Individuum bei verschiedenem Habitus. Auffallend ist die ausserordentlich starke Adsorption von Methylenblau und Methylviolett am natürlichen Magnesit. Die Lösung wird so hell, dass eine Kolorimetrierung nicht mehr möglich ist. Auch Chinolingelb wird, wie man sieht, kräftig adsorbiert, während Ponceaurot fast gar nicht adsorbiert wird. Beim sphärolithisch ausgebildeten Magnesiumcarbonat sehen wir gerade eine kräftige Adsorption von Ponceaurot und eine sehr kräftige von Methylviolett, während Chinolingelb und Methylenblau fast gar nicht adsorbiert werden. Am rhomboedrischen dagegen werden Methylenblau und Methylviolett am stärksten, Chinolingelb und Ponceaurot nur schwach adsorbiert. Wir müssen daraus schliessen, dass unter Umständen an ein und demselben Kristall die Reihenfolge der Adsorption für die verschiedenen Flächen verschieden sein kann.

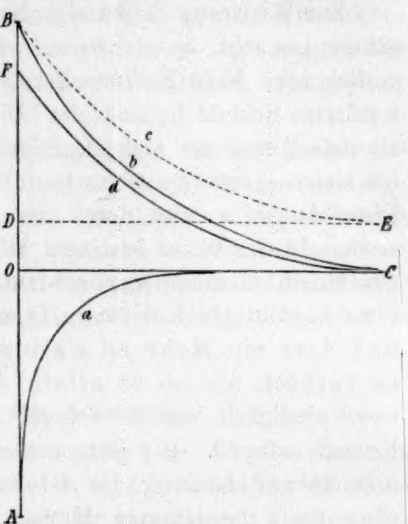
Theoretisches.

2. Die Sättigungsgrenze.

In meiner letzten Abhandlung[1]) habe ich die die Kristallisation hemmende Wirkung der Farbstoffe näher untersucht und habe gefunden, dass der Farbstoff dadurch wirksam ist, dass er die aktive Masse in

[1]) Loc. cit. S. 721.

der adsorbierten Schicht verringert[1]). Es macht den Eindruck, als ob durch den Farbstoff das Gleichgewicht nach oben verschoben wäre, und nur die Untersuchung der Auflösung zeigt, dass das tatsächlich nicht der Fall ist. Stellen wir die damals erhaltenen Resultate graphisch schematisch dar, so erhalten wir die Figur.



Hierin zeigt die Ordinate Konzentrationen, die Abszisse Zeiten. Die Linie OC entspricht der Konzentration der Sättigung, dem tatsächlichen Gleichgewicht. B und A stellen zwei Lösungen dar, von denen die eine ebenso viel übersättigt, als die andere untersättigt ist. Bei Gegenwart einer gleichen Keimoberfläche soll die Geschwindigkeit, mit der sich diese beiden Lösungen dem Gleichgewicht nähern, durch die Linien a und b dargestellt werden. Bei Gegenwart einer bestimmten Menge Farbstoff in der Lösung erfolgt die Auflösung unverändert längs der Linie a, die Abscheidung dagegen nähert sich längs der Linie c dem scheinbaren Gleichgewicht DE, und zwar mit

[1]) Auf Wunsch von Herrn Dr. Freundlich möchte ich hier nachstehende, von ihm angestellte und mir brieflich mitgeteilte rechnerische Überlegung folgen lassen um den Unterschied zwischen der von ihm und von mir angewandten Berechnung der hemmenden Wirkung klar zu stellen.

Freundlich [diese Zeitschrift **75**, 245 (1910) (speziell Fussnote S. 249)] setzt proportional der hemmenden Wirkung die Differenz der Geschwindigkeiten bei Abwesenheit und Gegenwart des Zusatzes $G_0 - G$, während ich dieselbe durch die Differenz der Logarithmen zum Ausdruck brachte. Bei niedern Konzentrationen des Zusatzes werden diese beiden Formeln durch folgende Umformung:

$$-\log\frac{G}{G_0} = -\lg\left\{1 - \frac{G_0 - G}{G_0}\right\} = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \cdots$$

$$\left(\text{wo } x = 1 - \frac{G_0 - G}{G_0}\right)$$

und Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung ineinander übergehen. Für niedrige Konzentrationen, um die es sich ja bei unsern Berechnungen handelt, besitzen also beide Berechnungsarten in gleicher Weise ihre Berechtigung. Für höhere Konzentrationen würde die von mir angewendete Formel die allein zu recht bestehende bleiben, da für hohe Werte des Zusatzes die Geschwindigkeit niemals Null werden oder gar negative Werte erhalten kann.

derselben Geschwindigkeit, mit der eine um OD weniger übersättigte Lösung F sich bei Abwesenheit des Farbstoffs dem wahren Gleichgewicht nähert (Linie d).

Zur Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens hatte ich die Annahme gemacht, dass zwischen adsorbiertem Stoff und Adsorbens, im vorliegenden Falle Kaliumsulfat, sich eine Art Verbindung in der adsorbierten Schicht herausbildet. Diese Annahme besagte nichts anderes, als dass Adsorbens und adsorbierter Stoff in der adsorbierten Schicht in einem ganz bestimmten Verhältnis enthalten sein müssen. Diese Annahme wird durch die Auffindung der Sättigungsgrenze in erwünschtester Weise bestätigt. Die Versuche mit Kaliumsulfat zeigten, dass eine bestimmte Farbstoffmenge in der adsorbierten Schicht eine bestimmte Kaliumsulfatmenge festzuhalten imstande ist, und dass ein Mehr an Kaliumsulfat in derselben sich genau so verhält, als ob es allein darin wäre, d. h. mit der gleichen Geschwindigkeit aus der Schicht verschwindet, indem es sich an den Kristall anlagert. Die jetzt vorliegenden Versuche zeigen, dass ein mit seiner Lösung im Gleichgewicht befindlicher Kristall eine ganz bestimmte Menge Farbstoff maximal anzulagern vermag, ein Mehr von Farbstoff sich aber nicht dauernd in der Schicht zu befinden vermag, sondern wieder in die Lösung hinausgedrängt wird. Es ist daher anzunehmen, dass in einer übersättigten Lösung, d. i. bei grösserm osmotischen Druck, die Sättigungsgrenze für den Farbstoff gleichfalls höher sein muss. Experimentell wird sich diese letztere Tatsache kaum genau feststellen lassen.

Über die Natur der „Adsorptionsverbindung" etwas auszusagen, bleibt nach wie vor nicht möglich, ausser dass sie sich mit ihren Dissociationsprodukten in der Lösung sehr rasch ins Gleichgewicht setzt, während die Gleichgewichtseinstellung an der Grenzfläche starr— adsorbierte Schicht äusserst langsam erfolgt. Hierdurch erklärt sich, wie damals auseinandergesetzt wurde, die scheinbare Verschiebung des Gleichgewichts.

Auf eines möchte ich jedenfalls aufmerksam machen: Um eine Verbindung im gewöhnlichen chemischen Sinne kann es sich nicht handeln, denn sonst müsste ja so lange, bis das gesamte Adsorbens der Schicht an Farbstoff gebunden ist, die Farbstoffkonzentration in der Lösung von der adsorbierten Menge unabhängig sein, und oberhalb dieses Punktes die adsorbierte Menge unabhängig von der Farbstoffkonzentration in der Lösung werden. Ebenso wenig aber kann es sich um eine feste Lösung oder überhaupt eine Lösung im

üblichen Sinne handeln, denn dann wäre natürlich eine Sättigungsgrenze ein Unding, da ja bei einer Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln Sättigung in beiden gleichzeitig eintreten muss. Das beobachtete Verhalten gibt uns eben ein besonderes Charakteristikum der „Adsorptionsverbindung“, die ja auch wegen des besondern dynamischen Zustandes der Oberfläche besonderer Art sein muss.

Eine genaue Ermittlung der Sättigungsgrenze für eine Reihe verschiedener adsorbierbarer Stoffe in ihrer Abhängigkeit von der chemischen und kristallographischen Natur der Adsorbenzien, selbstverständlich unter Berücksichtigung der Oberflächenentwicklung, müsste hier weitere Klarheit schaffen; wie weit dies experimentell durchführbar ist, lässt sich noch nicht übersehen, doch beabsichtige ich, mich in Kürze dieser Aufgabe zu unterziehen.

Die Reihenfolge der Adsorption.

Wir haben gesehen, dass die Reihenfolge, in der die einzelnen Farbstoffe an Kristallen adsorbiert werden, eine Funktion der einzelnen Kristallfläche ist, und dass dieselbe auch für verschiedene Flächen desselben Kristalles unter Umständen verschieden sein kann. Es wird dementsprechend auch die Oberflächenspannung an der Grenzfläche fest-flüssig durch die verschiedenen Zusätze nicht nur verschieden beeinflusst, sondern ein und derselbe Zusatz kann die Oberflächenspannung an den einzelnen Flächen desselben Kristalles gegen die Lösung verschieden beeinflussen, und verschiedene Farbstoffe können dies für jede einzelne Fläche in verschiedenem Masse tun. Da aber die Form, die ein Kristall in einer Lösung anzunehmen bestrebt ist, eine Funktion der Oberflächenspannungen der einzelnen Flächen ist, so ist es klar, dass durch solche Zusätze Verzerrungen der Kristalle bedingt werden können, während die Art der Verzerrung, die verschiedene Zusätze bei ein und demselben Stoff bewirken, verschieden sein kann. Es kann natürlich auch vorkommen, dass die Konzentration des Zusatzes für eine Fläche der Sättigungsgrenze entspricht, für eine andere dagegen nicht, dann wird der Kristall nur in dieser einen Richtung weiterwachsen können; daher die häufig beobachtete Bildung von Spiessen und Tafeln bei Gegenwart von Farbstoff. Hierbei ist es keineswegs ausgeschlossen, dass die Adsorption an der wachsenden Fläche stärker ist als an der nicht wachsenden; es kann ja die Sättigungsgrenze eben an der einen Fläche viel tiefer liegen als an der andern.

Näher auf die Ausbildungsform von Kristallen will ich hier nicht

eingehen, da sich eine kleine, gemeinsam mit Dr. Ritzel verfasste Abhandlung speziell mit diesem Thema befasst[1]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die Anfärbung von Kristallen ein Adsorptionsvorgang ist, und dass die Verteilung des Farbstoffes zwischen Kristall und Lösung dem bekannten Exponentialgesetz $a = kl^{1/n}$ gehorcht, wo a die an einer bestimmten Oberfläche adsorbierte Menge, l die in der Lösung verbleibende Menge, k und n Konstanten bedeuten. Der Wert von $1/n$ schwankte bei den einzelnen Fällen zwischen $^1/_3$ und 1.

2. Es wurde gezeigt, dass es für jeden kristallinischen Stoff bei gegebener Oberfläche eine obere Adsorptionsgrenze gibt, über die hinaus eine weitere Adsorption nicht stattfindet, oberhalb der also a unabhängig von l konstant bleibt. Die Bedeutung dieser „Sättigungsgrenze", und ihr Zusammenhang mit den Erscheinungen, die bei der Kristallisation aus gefärbten Lösungen beobachtet wurden, wurde theoretisch erörtert.

3. Es wurde gezeigt, dass die Reihenfolge, in der die verschiedenen Stoffe adsorbiert werden, eine Funktion nicht der stofflichen Natur des Adsorbens, sondern der kristallographischen Natur der adsorbierenden Fläche ist.

Anhang.

In den Berichten der Krakauer Akademie der Wissenschaften, Juni 1910, S. 219, bringen St. Tolloczko und J. Tokarski eine Mitteilung über die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle, in der sie die „Reversibilität" des Wachstums und Auflösungsvorganges zu beweisen suchen. Hierzu führen sie eine Versuchsreihe an einem einzigen (leider unglücklich gewählten) Stoff, dem Kupfersulfat aus, indem sie die Geschwindigkeit von Wachstum und Auflösung verschiedener künstlich hergestellter Flächen bei einer Rührgeschwindigkeit von **120!!** Touren in der Minute messen.

Sie finden, wie kaum anders zu erwarten war, dass unter diesen Umständen Auflösung und Kristallisation nach dem Noyes-Nernstschen Diffusionsgesetz verläuft, und dass die Geschwindigkeitskonstanten angenähert gleich sind. Dadurch haben sie die Zahl der von Andrejew[2]) mit grosser Präzision untersuchten Fälle um einen Fall vermehrt. Dass bei genügend geringer Rührgeschwindigkeit beide Vorgänge dem Dif-

[1]) Kann leider erst in einigen Wochen erscheinen.

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **40**, 397 (1908). Siehe speziell die Tabellen 1 3, 7 der Abhandlung.

fusionsgesetz gehorchen müssen, ist doch höchst einleuchtend, und dass in letzterm Falle die Geschwindigkeitskonstante für beide Vorgänge identisch sein muss, ist ebenso klar. Denn die letztere ist ja eine Funktion der Rührgeschwindigkeit und der Schichtdicke, und diese ist wieder von der Rührgeschwindigkeit und eventuell von den Adsorptionsverhältnissen an der betreffenden Fläche, also von deren kristallographischer Natur abhängig.

Was aber in aller Welt haben diese Feststellungen längst geklärter und bewiesener Tatsachen mit der „Reversibilität" (das Wort ist hier in ganz missverständlichem Sinne angewendet) zu tun? Dass trotz der gänzlich richtigen Auffassung Adrejews[1]) und meinen doch wohl klaren Auseinandersetzungen[2]) das Missverständnis, als sei durch obige Feststellung irgend etwas bezüglich der Natur von Auflösungs- und Kristallisationsvorgang selbst bewiesen, immer noch möglich ist, ist mir gänzlich unverständlich. Solange das Tempo der beiden Vorgänge durch dasjenige der Diffusion geregelt wird, können wir doch nichts über ihr eigenes Tempo aussagen. Und selbst wenn die Resultate der Verfasser bei einer noch zehnmal grössern Rührgeschwindigkeit erzielt wären, so würden sie nichts anders beweisen, als dass eben in dem speziellen Fall die wahre Kristallisationsgeschwindigkeit des Kupfersulfats sehr gross ist. Ein einziger Fall aber, wo ein Zurückbleiben der Kristallisation bewiesen werden kann, deutet mit absoluter Sicherheit darauf hin, dass die wahren Geschwindigkeiten von Auflösung und Kristallisation nicht gleich sind. Von einem nachweisbaren Zurückbleiben kann aber kaum mehr die Rede sein, wo es sich in einzelnen Fällen um Geschwindigkeiten von Auflösung und Kristallisation handelt, die, bei praktisch gleicher Oberfläche, im Verhältnis von 10 : 1 stehen[3]).

Dass die Resultate meiner Arbeiten auf die „geringe Eindeutigkeit" meiner Versuchsbedingungen geschoben werden würde, war fast zu erwarten. Die Haltlosigkeit der Einwände ist so evident, dass ein Eingehen auf dieselben erübrigen dürfte, auch erledigen sie sich in Bausch und Bogen durch meine Auseinandersetzungen in der Zeitschrift für Elektrochemie und der letzten Abhandlung IV über den vorliegenden Gegenstand.

Eine Stelle möchte ich aber doch zitieren, um die Art der Einwände zu beleuchten:

Die Tatsache, dass bei Zusatz von Farbstoffen die Kristallisation

---

[1]) Vgl. mein Zitat der betr. Stelle. Z. f. Elektroch. **16**, 201 (1910).

[2]) Ebenda.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 701 (1910). Versuch 80a.

gehemmt wird, die Auflösung dagegen nicht, stimmt etwas schlecht zu der Auffassung der Verfasser, sie wird deshalb mit folgenden Worten erledigt: „Sie (die Methode der Anwendung von Kristallpulver) bringt ausserdem in das Studium des Kristallisationsvorganges einen neuen Faktor, den Einfluss der stark entwickelten krummen Oberfläche des feinkörnigen Pulvers, bringt also Adsorptionserscheinungen mit sich, wie dies eben die Arbeiten von Marc und Wenk beweisen."

Trotz eifrigen Nachsinnens ist es mir unerfindlich geblieben, was ein Pulver gut ausgebildeter Kristalle mit „krummen Oberflächen" zu tun hat, und was die „krummen Oberflächen" für ein spezielles Vorrecht an den „Adsorptionserscheinungen" besitzen.

Jena, den 15. XI. 1910.

Das Zustandsdiagramm des Jodsilbers.

Von

G. Tammann.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 10.)

Werneke[1]) bemerkte, dass das Jodsilber bei etwa 138° seine Färbung stark ändert, indem dieselbe von Gelb in Orange übergeht. O. Lehmann[2]) beobachtete dann, dass sich auch die Form des Jodsilbers beim Erwärmen ändert, indem die bei gewöhnlicher Temperatur hexagonale Form beim Erwärmen regulär wird, und Rodwell[3]) konnte feststellen, dass diese Änderung der Form von einer Kontraktion begleitet wird. Daraus folgt, dass die Gleichgewichtskurve des hexagonalen und regulären Jodsilbers mit steigendem Druck zu tiefern Temperaturen fällt. Hieran haben E. Mallard und H. Le Chatelier[4]) angeknüpft und sich die Frage vorgelegt, ob es nicht möglich wäre, den Druck so hoch zu steigern, dass man auch noch bei 20° auf die Gleichgewichtskurve der beiden Formen trifft, und dann bei dieser Temperatur durch Drucksteigerung die Umwandlung von der hexagonalen Form in die reguläre erzwingen kann. Ihre Versuche hatten den Erfolg, dass bei 20° eine Umwandlung der hexagonalen Form bei 3000 kg pro 1 qcm unter erheblicher Volumverminderung (16%) erwiesen werden konnte. Da bei 146° unter dem Drucke von 1 kg die Volumverminderung beim Erwärmen des Jodsilbers nach Mallard und Le Chatelier 11% beträgt, so nahmen Mallard und Le Chatelier an, dass es sich bei den beiden Temperaturen, 146 und 20°, um dieselbe Umwandlung handelt. Diese Frage habe ich dann verfolgt, indem ich eine eingehendere Untersuchung des Jodsilbers unternahm[5]). Es stellte sich dabei heraus, dass die Gleichgewichtskurve der hexagonalen und regulären Form von 145° und 1 kg geradlinig mit steigendem Druck zu tiefern Temperaturen bis etwa 3000 kg und 100° verläuft, dass sich also diese Gleichgewichtskurve nicht in der von Mallard und Le Chatelier angenommenen

---

[1]) Pogg. Ann. **142**, 560 (1871).

[2]) Zeitschr. f. Kristallographie **1**, 492 (1877).

[3]) Phil. Trans. London [3] **173**, 1125 (1883).

[4]) Journ. de Phys. [2] **4**, 315 (1885) und Bull. de Soc. min. **6**, 181 (1884).

[5]) Wied. Ann. **68**, 643 (1899) und Kristallisieren und Schmelzen 1903, S. 302.

Weise krümmt, sondern dass bei etwa 3000 kg in der Nähe von 100° wahrscheinlich ein Tripelpunkt existiert. Es sollten also in dem fraglichen Zustandsfelde drei Formen des Jodsilbers stabil sein. Nämlich die hexagonale Form I, die reguläre Form II und eine Form III mit unbekannten kristallographischen Eigenschaften. Hierzu kam, dass für die Umwandlung der Formen I und III abnorme Erscheinungen beobachtet wurden. Damals war aber weder die Existenz der Gleichgewichtskurven II—III und I—III erwiesen, noch waren jene abnormen Verhältnisse aufgeklärt worden, denn der Lösung dieser Aufgaben standen recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen, da das zu erforschende Zustandsgebiet erst über 3000 kg beginnt.

Im folgenden wird über die Lösung der angedeuteten Aufgaben berichtet werden. Vor allem ist die Existenz der drei Gleichgewichtskurven in der Nähe des Tripelpunktes, in dem die drei Formen des Jodsilbers miteinander im Gleichgewicht sind, erwiesen und ihre Lage bestimmt worden. Ferner ist die Volumfläche des Jodsilbers in ihren Hauptstücken festgelegt worden, und die abnormen Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Umwandlung der Formen I und III sind näher studiert worden.

Die Umwandlung des Jodsilbers I in das Jodsilber II und die Volumänderung bei dieser Umwandlung.

Die Koordinaten der Umwandlungskurve des Jodsilbers I in das Jodsilber II habe ich früher[1]) bestimmt und den Verlauf derselben innerhalb der Fehlergrenzen geradlinig gefunden. Diese Bestimmungen wurden nach der früher[2]) von mir beschriebenen Methode an geschmolzenem Jodsilber ausgeführt und für den Verlauf der Gleichgewichtskurve, auf der Jodsilber I und Jodsilber II miteinander im Gleichgewicht sind, wurden die Gleichungen $t = 144{\cdot}2 - 0{\cdot}01473\,p$, oder $p = 67{\cdot}8\,(144{\cdot}2 - t)$ gefunden. Diese Gleichungen gelten für Drucke von $p = 0$ bis $p = 3000$ kg. Die Gleichgewichtstemperatur für Jodsilber I und Jodsilber II beim Druck von 1 kg pro 1 qcm extrapoliert sich aus diesen Bestimmungen zu 144·2°, während von Rodwell die Umwandlungstemperatur zu 142°, von W. Schwarz zwischen 145·4 bis 146·9° und von W. Kohlrausch zu 145° gefunden wurde.

Rodwell hat die lineare Ausdehnung eines Zylinders, der aus Jodsilber gegossen war, gemessen. Unter der Voraussetzung, dass die Ausdehnung dieses Zylinders in allen Richtungen dieselbe ist, dass

[1]) Wied. Ann. **68**, 644 (1899).

[2]) Schmelzen und Kristallisieren S. 192, 1903.

sich also das reguläre Jodsilber bei seiner Umwandlung wie ein isotropes Material verhält, berechnet sich aus Rodwells Angaben für die lineare Ausdehnung des Zylinders der Wert für die Volumänderung bei der Umwandlung von Jodsilber I in Jodsilber II zu — 0·00240 ccm pro 1 g Jodsilber. Nun folgt aus der von Bellati und Romanese[1]) bestimmten Umwandlungswärme des Jodsilbers, dem Werte 6·2 kal. pro 1 g, und aus dem aus Rodwells Bestimmungen abgeleiteten Werte von $\Delta v = -0{\cdot}00240$ ccm pro 1 g Jodsilber für den $\frac{dt}{dp}$-Wert der Umwandlungskurve $-0{\cdot}00378^0$ pro 1 kg Druckänderung. Dieser Wert ist sehr erheblich kleiner, als der von mir aus dem Verlaufe der Umwandlungskurve früher gefundene Wert von $\frac{dt}{dp} = -0{\cdot}01473^0$ pro 1 kg. Hieraus folgt, dass die aus den Rodwellschen Bestimmungen abgeleitete Volumänderung bei der Umwandlung von Jodsilber I in Jodsilber II erheblich zu klein ausgefallen ist, und zwar offenbar deshalb, weil die Annahme, dass sich ein Jodsilberzylinder bei seiner Umwandlung nach allen Richtungen hin in gleicher Weise kontrahiert, nicht zulässig ist. Zu sichern Bestimmungen der Volumänderung bei der Umwandlung von Jodsilber I in Jodsilber II mussten neue Versuche ausgeführt werden. Dieselben wurden nach einem Verfahren angestellt, welches für die Bestimmung kleiner Volumänderungen besonders geeignet ist, und welches ermöglicht, solche Bestimmungen mit ziemlicher Schärfe bei Drucken auch über 2000 kg pro 1 qcm auszuführen, bei denen die früher von mir angegebene und benutzte Methode der Bestimmung der Volumänderung aus der Längenverschiebung eines dicht schliessenden Kolbens nicht mehr anwendbar ist, weil bei Drucken über 2000 kg Filtrationsverluste im Kolben mit beweglichem Stempel nicht zu vermeiden sind. Die jetzt angewandte Methode beruht auf der Beobachtung des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur der zu untersuchenden Substanz, die sich in einem geschlossenen Gefässe, das mit einem Manometer verbunden ist, unter einer Flüssigkeit befindet, welche dem zu untersuchenden Stoffe gegenüber indifferent ist.

Wenn die beiden Stücke der p-t-Kurve vor und nach der Umwandlung in der Nähe der Umwandlungstemperatur geradlinig und einander parallel verlaufen, so ist ihr Abstand Δp in der Richtung der p-Achse gleich der Druckänderung, die durch die Volumänderung bei der Umwandlung verursacht wird.

In Fig. 1 sind zwei solche Temperaturdruckkurven, die bei steigen-

---

[1]) Bellati und Romanese, Journ. de Phys. [2] **4**, 305 (1885).

der und fallender Temperatur die Umwandlungskurve I—II des Jodsilbers durchschneiden, entsprechend den beobachteten Daten wiedergegeben.

Um aus dem in dieser Weise bestimmten Δp-Wert die Volumänderung während der Umwandlung abzuleiten, hat man Δp durch die Druckänderung, welche beim Umwandlungsdruck eine Volumänderung um 1 ccm hervorruft, zu dividieren. Die Druckänderung für die Volumänderung von 1 ccm beim Umwandlungsdruck kann in folgender

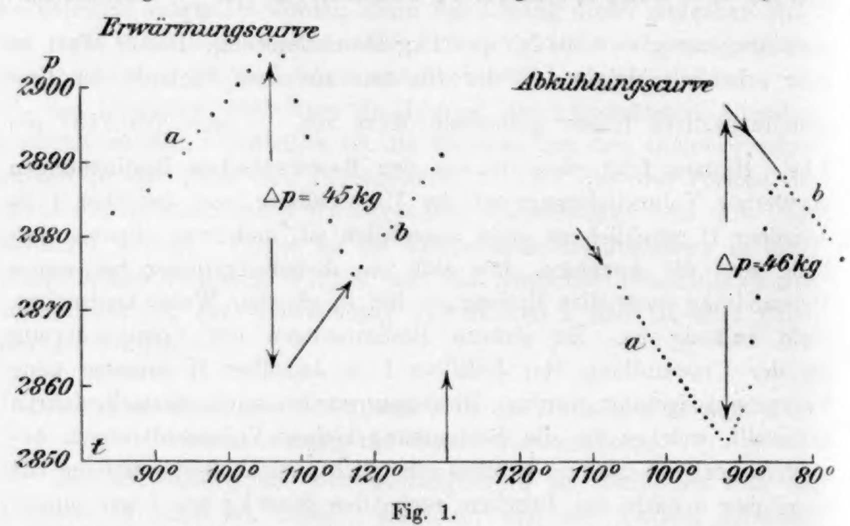


Fig. 1.

Weise ermittelt werden: Man bestimmt für die betreffende Füllung des Apparates die Druckänderungen, welche bestimmten Kolbenverschiebungen Δs (20 mm) entsprechen. Stellt man diese Werte, die $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte, in Abhängigkeit von ihren mittlern Drucken graphisch dar, so erhält man bis 2000 kg gerade Linien. Von 2000—3000 kg erreichen die beobachteten $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte nicht die aus dem Verlauf der Geraden, welche die Abhängigkeit der $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte bei Drucken unter 2000 kg, extrapolierten Werte, weil während der Drucksteigerung Filtrationsverluste zwischen den Wänden des Kolbens und des Zylinders eintreten. Da aber unterhalb 2000 kg, wenn die Filtrationsverluste nicht eintreten, die $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte linear vom Drucke abhängen, so darf man offenbar auch für Drucke über 2000 kg die $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte linear extrapolieren. Dividiert

man nun den $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Wert in den ermittelten Δp-Wert und multipliziert diesen Quotienten mit der jener Kolbenverschiebung entsprechenden Volumänderung (2 cm mal den Querschnitt des Kolbens: 0·5361 qcm), so erhält man nach Reduktion der erhaltenen Volumänderung auf 1 g die Volumänderung Δv bei der Umwandlung von 1 g Jodsilber.

Zur Ausführung der Versuche war ein Stahlzylinder von 17·6 ccm Inhalt mittels einer Stahlkapillare mit einem grössern Stahlzylinder von 103 ccm Inhalt, der seinerseits mit der Presspumpe und dem Manometer kommunizierte, so verbunden, dass in dem untern Teile des grossen Zylinders das Ricinusöl aus der Pumpe eintrat, und den Petroleumäther, welcher den Apparat erfüllte und das Jodsilber im kleinern Zylinder umgab, komprimierte. Der Zweck dieser Anordnung war, die Temperatur einer gewogenen Menge von Jodsilber ziemlich schnell ändern zu können und hierbei, sowie bei Druckänderungen das Jodsilber immer in derselben druckübertragenden Flüssigkeit, zu der das Ricinusöl aus der Presspumpe nicht gelangen konnte, zu erhalten.

In der Tabelle 1 sind für gefälltes Jodsilber (aus Silbernitratlösung durch Kaliumjodid) und für geschmolzenes Jodsilber die den p-t-Kurven bei Temperatursteigerung und Temperaturerniedrigung entnommenen Δp-Werte nebst den entsprechenden $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werten zusammengestellt.

Tabelle 1.

Volumänderungen des Jodsilbers bei der Umwandlung von I in II.

Temperatursteigerung			Temperaturerniedrigung			Δp Mittel	$\frac{\Delta p}{\Delta s}$	Menge des AgJ in g	Δv pro 1 g AgJ in ccm	
Beginn der Umwandlung		Δp	Beginn der Umwandlung		Δp					
t^0	p kg pro 1 qcm		t^0	p kg pro 1 qcm						
141	561	17	127·5	554	18·5	17·7	98	21·7	0·0089	Gefälltes Jodsilber getrocknet bei 100°
135·5	1046	38	122·0	1008	36	37	180	23·5	0·0093	
134	1061	36				36	182	23·5	0·0094	
129·5	1474	33	115·0	1453	31	32	155	21·7	0·0102	
116	2110	50	105·5	2060	51	50·5	240	23·5	0·0095	
110·5	2783	40	90	2734	50	45	220	23·0	0·0085	
106	2906	45	91·7	2853	46	45·5	225	21·7	0·0096	
136	1048	34	121	1019	36	35	128	32·2	0·0091	Kristallisiertes geschmolzenes Jodsilber
121	1984	57	106	1939	58	57·5	185	32·2	0·0104	
110	2772	68	94	2715	72	73	230	32·2	0·0101	
107	2949	73				70	242	32·2	0·0101	

Man ersieht, dass die graphisch ermittelten Δp-Werte bei Temperatursteigerung und Temperaturerniedrigung miteinander befriedigend

übereinstimmen. Nur in einem Falle wächst die Differenz dieser Werte auf 10 kg. Das Mittel aus den bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmten Δv-Werten beträgt $-0{\cdot}00955 \pm 0{\cdot}00047$ ccm pro 1 g Jodsilber. Die mittlere Abweichung der Δv-Werte von ihrem Mittel beträgt 5%. Dieser Fehler ist von der Grössenordnung der Änderungen von Δv bei Änderungen von Temperaturen und Drucken, die auf der Umwandlungskurve liegen. Wir können also in erster Annäherung den Δv-Wert bei der Umwandlung von Jodsilber I in II als einen konstanten betrachten.

An den so bestimmten Δv-Werten ist aber noch eine Korrektion anzubringen. Wenn sich der zu untersuchende Stoff bei seiner Umwandlung ausdehnt, so presst er aus dem Gefäss von der Temperatur t_2 die druckübertragende Flüssigkeit in das Gefäss von der Temperatur t_1 hinüber, dieser Teil der Flüssigkeit erleidet durch die Temperaturänderung eine Volumänderung, die pro Volumeinheit $-\alpha(t_2 - t_1)$ beträgt. Die gefundene Volumänderung ist also aus diesem Grunde mit $1 + \alpha(t_2 - t_1)$ zu multiplizieren, wo α den Ausdehnungskoeffizienten der druckübertragenden Flüssigkeit bedeutet. Mit demselben Faktor ist die Volumänderung zu multiplizieren, wenn sich der Stoff bei seiner Umwandlung zusammenzieht.

Die Korrektion wegen Temperaturänderung während des Transportes des Drucküberträgers bei der Umwandlung würde, wenn wir den α-Wert für Petroleumäther zu 0·0010 bis 0·0005 schätzen, + 5 bis 10% des Δv-Wertes betragen.

Mit dem Δv-Wert von $-0{\cdot}0100$ ccm pro 1 g und der Umwandlungswärme 6·8 kal. pro 1 g (Mallard und Le Chatelier) berechnet sich $\frac{dT}{dp}$ der Gleichgewichtslinie I—II zu $-0{\cdot}0153^\circ$ pro 1 kg, während sich aus den Bestimmungen der Koordinaten der Gleichgewichtslinie der Wert $-0{\cdot}0147^\circ$ pro 1 kg ergibt. Mit dem Rodwellschen Wert für $\Delta v_{\text{I}-\text{II}} = -0{\cdot}0024$ ccm pro 1 g ergibt sich der viel zu kleine $\frac{dT}{dp}$-Wert von 0·00378 pro 1 kg, während der jetzt bestimmte Δv-Wert mit dem Verlauf der Umwandlungskurve sehr viel besser übereinstimmt; jedenfalls stimmen die gefundenen und berechneten $\frac{dT}{dp}$ jetzt innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen überein.

Die Temperaturen des Beginnes der Umwandlung bei Erwärmung und Abkühlung sind in das Diagramm (Fig. 2) eingetragen, und zwar sind die betreffenden Temperaturen, bei denen die Umwandlung beim

Erwärmen eintritt, durch Kreuze kenntlich gemacht, während die bei der Abkühlung gefundenen Temperaturen des Beginnes der Umwandlung durch Kreise bezeichnet werden. Die früher[1]) bestimmte Gleichgewichtskurve von Jodsilber I und II fällt zwischen die Temperaturen des Beginnes der Umwandlung bei Erwärmung und Abkühlung. Während

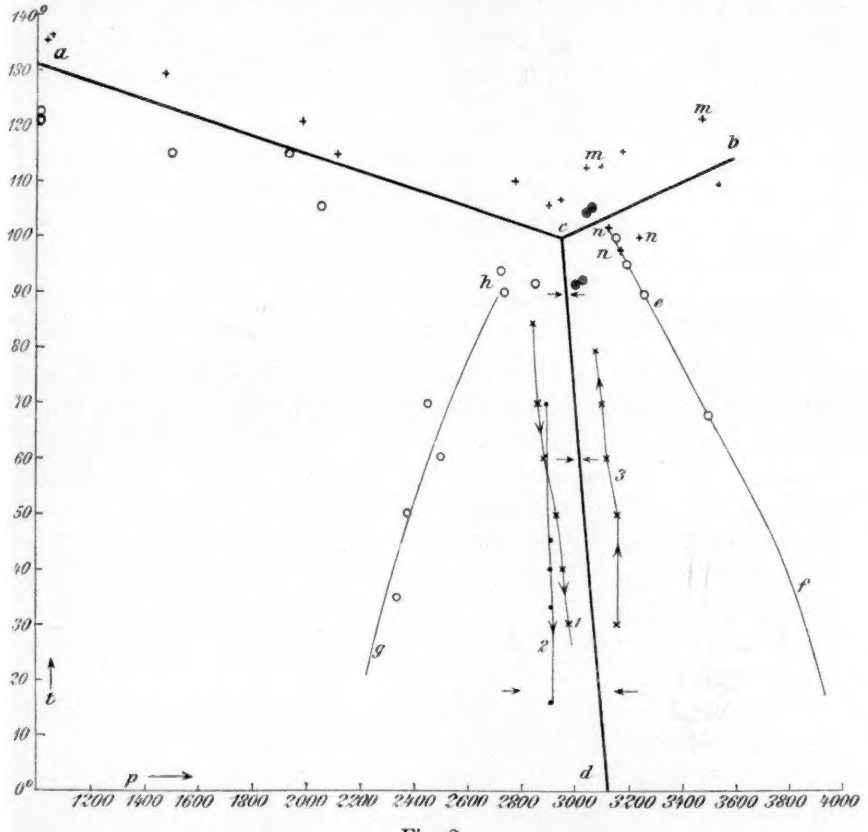


Fig. 2.

der Erwärmung eilt die Badtemperatur der Temperatur des Jodsilbers voraus, infolgedessen muss die Temperatur des Beginnes der Umwandlung von I in II höher liegen, als die betreffende Gleichgewichtstemperatur der beiden Formen. Da die minimale Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur nur 1 bis 2° beträgt, in andern Fällen aber bis auf 6° wächst, und bei allen Versuchen dieselbe Erwärmungsgeschwindigkeit eingehalten wurde, so ist anzunehmen, dass vor dem

[1]) Wied. Ann. **68**, **644** (**1899**).

Eintritt der Umwandlung von I in II eine geringe Überhitzung von I um etwa 2° eintreten kann.

Die Differenzen der Temperaturen beim Eintritt der Umwandlung von II aus I und der entsprechenden Gleichgewichtstemperatur sind erheblich grösser. Subtrahiert man von diesen Differenzen die Differenz der Bad- und der Jodsilbertemperatur, die man auf Grund des Erwärmungsversuches bei 2100 kg zu 2° anzunehmen hat, so erhält man die in der Tabelle 2 zusammengestellten Unterkühlungen beim Eintritt der Umwandlung von II in I.

Tabelle 2.

p in kg	500	1000	1500	2000	2500	3000
Überhitzung von I	0	3·5	4·0	0	4·0	1·5
	—	2·5	—	3·0	3·0	1·5
	—	4·0	—	—	—	—
Unterkühlung von II	10·3	6·0	7·0	8·0	14·0	10·0
	—	7·0	—	7·5	10·0	—

Weder für das spontane Umwandlungsvermögen der Form II, die sich unter Kontraktion bildet, noch für das der Form I, die sich unter Dilatation bildet, kann ein Einfluss des Druckes sicher festgestellt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Umwandlungszentrums hängt hier vom Druck nur wenig ab. Vielleicht würden zahlreichere Beobachtungen, welche sichere Werte der Wahrscheinlichkeit ergeben würden, eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit der Bildung der weniger dichten Form I in die dichtere Form II mit steigendem Druck, also eine Zunahme der Unterkühlungen von II mit steigendem Druck ergeben.

Vergleicht man die p-t-Kurven des gefällten Jodsilbers mit denen des geschmolzenen, so findet man keinen Unterschied. Auch bei der ersten Erwärmung von 20 g frisch gefällten Jodsilbers, von dem die Mutterlauge nur unvollständig getrennt war, und das vorher überhaupt nicht erwärmt war, fand man, dass die entsprechende p-t-Kurve vor der Umwandlung in die Form II von 20° bis zur Umwandlungstemperatur regelmässig und fast geradlinig verlief. Wenn das gefällte Jodsilber, welches man seiner flockigen Beschaffenheit wegen als amorph zu bezeichnen geneigt wäre, nicht die Form des Jodsilbers I darstellen würde, so wäre zu erwarten, dass auf der p-t-Kurve entweder während der ersten Erwärmung sich die Folgen einer Volumänderung bei der Umwandlung von amorphem Jodsilber in die Form I oder II geltend machen würden, oder dass die Umwandlung vom frischgefällten Jodsilber in die Form II in ganz anderer Weise und bei ganz andern

Zustandspunkten sich vollziehen würde, als es in der Tat der Fall ist. Da aber bei der Umwandlung des gefällten Jodsilbers und des geschmolzenen Jodsilbers in die Form II, und auch bei der Umwandlung dieser beiden Präparate von Jodsilber in die Form III und von der Form III in die Form II keinerlei merkliche Unterschiede auftreten, so ist zu schliessen, dass das frisch gefällte Jodsilber von dem geschmolzenen Jodsilber in keinem der Zustände, welche das Jodsilber annehmen kann, unterschieden ist. Das gefällte Jodsilber ist also bei Zimmertemperatur und unter dem Drucke von 1 kg vom Standpunkt der Zustandslehre nicht als ein amorpher Stoff, sondern als ein kristallinischer Stoff anzusprechen. Diese Methode der Identifizierung kryptokristalliner Stoffe mit ihren zweifellos kristallisierten Formen hat ihr Anwendungsgebiet nicht nur bei Stoffen, welche einen Umwandlungspunkt besitzen, sondern sie kann ganz allgemein auf alle Stoffe angewandt werden, wenn man an Stelle eines Umwandlungspunktes den Schmelzpunkt in den Bereich der Untersuchung zieht. Hierbei wird man immer darauf zu achten haben, dass man eine Umwandlung des betreffenden Präparates, bevor sein Schmelzpunkt erreicht ist, nicht ausser acht lässt.

Bei Drucken von 1 bis zu 3000 kg findet man, wie wir sahen, auf den p-t-Kurven des Jodsilbers beim Erwärmen einen plötzlichen Druckabfall und beim Abkühlen einen plötzlichen Druckanstieg. Diese plötzlichen Druckänderungen waren bei der Abkühlung und Erwärmung bei demselben Druck einander gleich, woraus zu folgern ist, dass die beim Erwärmen eingetretene Reaktion bei der Abkühlung wiederum eintrat; nur in zwei Fällen wurde eine Ausnahme von diesem regelmässigen Verhalten beobachtet, das eine Mal trat beim Erwärmen von 23·1 g gefällten Jodsilbers die Umwandlung bei einem Druck von 2956 kg und 113° mit einem Δp-Wert von -50 kg ein, während beim Abkühlen die Umwandlung bei 87° und bei 2933 kg mit einem Δp-Wert von nur $+7$ kg eintrat. Bei der darauf folgenden Erwärmung trat der Druckabfall bei 108° und 2930 kg ein, und der betreffende Δp-Wert ergab sich zu -18 kg. Das andere Mal trat bei einer Füllung mit 32·2 g geschmolzenem Jodsilber, nachdem beim Erwärmen die Umwandlung bei 107° und 2949 kg eingetreten war, wobei sich aus dem Druckabfall ein Δp-Wert von -73 kg ergab, die Umwandlung bei der Abkühlung bei 90° und 2888 kg ein, und der Druckanstieg entsprach einem Δp-Wert von nur $+14$ kg. Wurde darauf der Druck unter Aufnahme einer $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Kurve erniedrigt, so trat bei 2500 kg eine

weitere Ausdehnung des Jodsilbers ein, entsprechend einem Δp-Werte von etwa 60 kg; es hatte sich also die Form mit abnorm kleinem Volumen bei 2500 kg unter Dilatation in die gewöhnliche Form I mit grossem Volumen umgewandelt. Diese abnormen Erscheinungen würden ihre Erklärung in der Annahme finden, dass in seltenen Fällen das Jodsilber II beim Abkühlen nicht in das Jodsilber I übergeht, sondern in eine instabile Modifikation, die dem Jodsilber I nahe verwandt ist, sich aber von dem gewöhnlichen Jodsilber I durch ein etwas kleineres Volumen und wohl auch durch eine andere Umwandlungswärme unterscheidet.

Die Umwandlung des Jodsilbers bei Drucken über 3000 kg.

Bei Drucken über 3000 kg tritt eine wesentliche Änderung in der Gestalt der p-t-Kurven bei der Erwärmung und Abkühlung des Jodsilbers auf. In den Figg. 3a, 3b, 3c sind drei Erhitzungskurven und drei Abkühlungskurven für Drucke über 3000 kg wiedergegeben. Beim

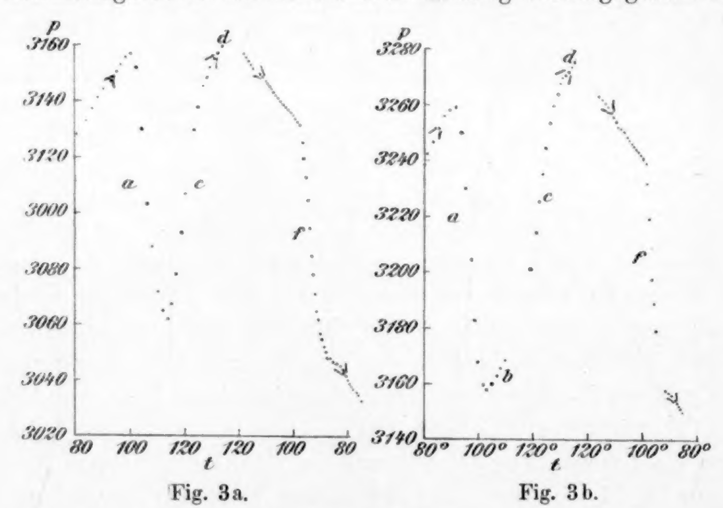


Fig. 3a. Fig. 3b.

Erwärmen des Jodsilbers tritt oberhalb 3000 kg bei Temperaturen, welche vom Drucke abhängen, ein schnelles Abfallen des Druckes, entsprechend einer Kontraktion des Jodsilbers ein, dann wächst mit steigender Temperatur der Druck in normaler Weise, worauf ein schnelles Ansteigen des Druckes, entsprechend einer Dilatation des Jodsilbers, erfolgt, und schliesslich wächst der Druck mit steigender Temperatur in normaler Weise. Auf Grund dieser p-t-Kurven hat man sich folgende Vorstellung von der Volumfläche des Jodsilbers zu machen. Diese Volumfläche besteht aus drei Blättern, die drei stabilen Kristallarten des

Jodsilbers entsprechen, nämlich der gewöhnlichen gelben Form des Jodsilbers I, der roten Form des Jodsilbers II und einer dritten Jodsilberform III, welche nur bei Drucken über 3000 kg stabil ist. Mit wachsendem Druck fallen die drei Volumflächen zu kleinern Werten des Volumens, und mit wachsender Temperatur steigen die Flächen der Formen II und III an. Die Fläche I fällt aber mit steigender Temperatur entsprechend dem negativen Ausdehnungskoeffizienten dieser Form. Es wäre möglich, dass der Ausdehnungskoeffizient von I auf einer gewissen p-t-Kurve sein Vorzeichen wechselt. Die drei Volumflächen sind voneinander durch Diskontinuitäten, die längs der Gleichgewichtskurven von I und II, II und III und I und III verlaufen, getrennt. Im Modell (Fig. 4) ist die Dis-

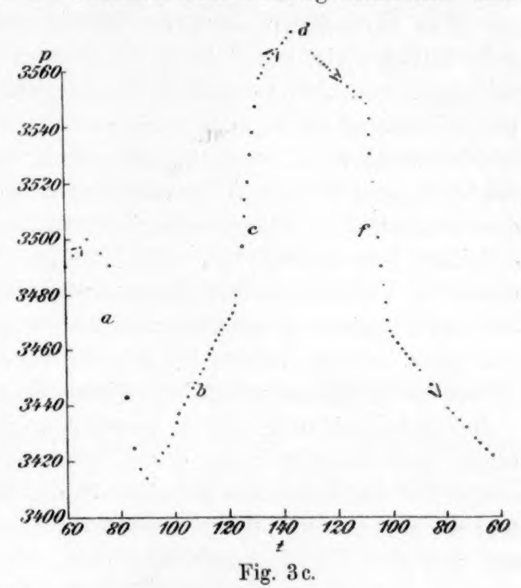


Fig. 3c.

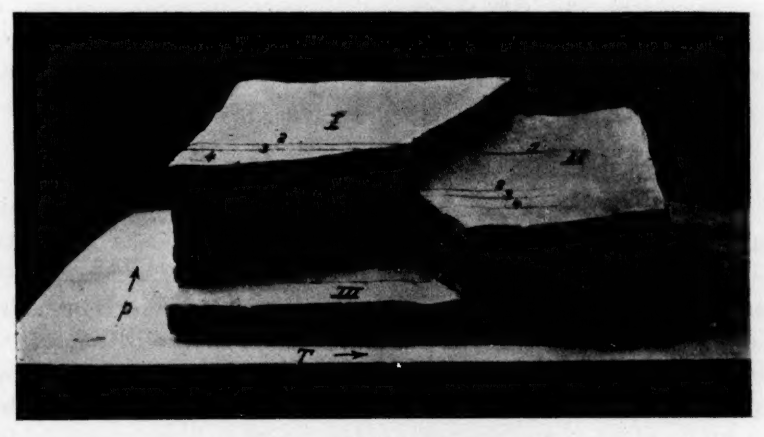


Fig. 4.

kontinuität des Volumens für die Umwandlung von I in III nicht über der Gleichgewichtskurve, sondern über der Kurve ef (Fig. 2), auf der

beim Erwärmen der komprimierten Form I die Umwandlung in III eintritt, angebracht. Das Volumen von I ist grösser, als das Volumen von II und dieses wiederum grösser als das von III.

Aus dem Photogramm des Modelles der Volumfläche des Jodsilbers (Fig. 4) ist der Verlauf der beobachteten p-t-Kurven leicht zu rekonstruieren. Auf den p-t-Kurven unterhalb 3000 kg findet man bei der Erwärmung des Jodsilbers, wie aus Fig. 1 ersichtlich, einen schnellen Abfall des Druckes bei der Umwandlung von Jodsilber I in das Jodsilber II, und bei der Abkühlung des Jodsilbers ist dementsprechend eine schnelle Drucksteigerung bei der Umwandlung von Jodsilber II in Jodsilber I zu konstatieren. Bei Drucken über 3000 kg werden diese einfachen Verhältnisse erheblich komplizierter. Erwärmen wir das auf 3450 kg komprimierte Jodsilber, so ändert sich das Volumen desselben auf einem Schnitt, welcher fast senkrecht zur t-Achse durch die Volumfläche des Jodsilbers gelegt ist. Dieser Schnitt ist in dem Modell der Volumfläche mit der Zahl 4 bezeichnet. Die Form dieses Schnittes ergibt sich aus der Form der Erwärmungskurve (Fig. 3c). Ebenso entspricht die Form des Schnittes 3 der Erwärmungskurve (Fig. 3b) und die des Schnittes 2 der Erwärmungskurve (Fig. 3a). Die Stücke a auf den drei Erwärmungskurven entsprechen der diskontinuierlichen Änderung des Volumens beim Übergang des Jodsilbers I in III. Die Stücke b auf den Erhitzungskurven entsprechen den Wegen der Schnitte 4, 3 und 2 auf der Volumfläche des Jodsilbers III; die Stücke c korrespondieren mit der diskontinuierlichen Volumzunahme bei der Umwandlung von Jodsilber III in II, und schliesslich ändert sich das Volumen des Jodsilbers II mit steigender Temperatur, während der Druck sich auf den Stücken d der Erhitzungskurven ändert.

Die Gleichgewichtskurve der Formen II und III.

Auf den p-t-Kurven, die bei der Abkühlung des Jodsilbers erhalten wurden, auf den Kurven f (Figg. 3a, b und c), findet man nach einem normalen Verlaufe derselben einen plötzlichen Druckabfall, welcher der Umwandlung der Form II in die Form III entspricht. Die Umwandlung der Form III in die Form II tritt bei Temperaturen ein, welche etwa 12° tiefer liegen als die Temperaturen des Eintritts der Bildung von III aus II. Zwischen den Temperaturen des Beginnes der Bildung von II aus III bei der Erwärmung und den Temperaturen der Bildung von III aus II bei der Abkühlung muss eine Gleichgewichtskurve verlaufen, auf der die beiden Formen II und III miteinander im Gleichgewicht sind. Diese Gleichgewichtskurve muss, da das Volumen von

II grösser ist als das Volumen von III, und die Umwandlungswärme ebenfalls ein positives Vorzeichen hat, mit steigendem Druck zu höhern Temperaturen ansteigen. In der Tat findet man, dass sich die Zustandspunkte, in denen die Bildung von II in III und III in II eintritt, sich auf der p-t-Ebene (Fig. 2) in der Weise ordnen, dass das Temperaturintervall, welches zwischen diesen Punkten liegt, mit steigendem Druck sich zu höhern Temperaturen verschiebt. Die Lage der Gleichgewichtskurve der Formen II und III ist damit in gewissen Grenzen eingeschlossen, allerdings ist dadurch die Lage derselben nicht ganz scharf festgelegt. Eine genauere Bestimmung der Lage der Gleichgewichtskurve II—III, der Linie cb (Fig. 2), ergibt sich bei Kenntnis der Koordinaten des Tripelpunktes, in dem die Formen I, II und III im Gleichgewicht sind, und aus der Berechnung der Richtung der Kurve cb.

Die Koordinaten jenes Tripelpunktes sind, wie wir sehen werden, 2940 kg und 100°. Die Richtung der Kurve cb, ihr $\frac{dT}{dp}$-Wert im Tripelpunkt c, kann in folgender Weise berechnet werden. Die Volumänderung $\Delta v_{\text{II}-\text{III}}$ ist direkt zu 0·0117 ccm pro 1 g AgJ bestimmt worden. Da die Umwandlungswärme von I in III einen verschwindend kleinen Wert besitzt, weil die betreffende Gleichgewichtskurve den sehr grossen $\frac{dT}{dp}$-Wert von —0·75° pro 1 kg Druckänderung besitzt, so können die Umwandlungswärmen von I in II und III in II im Tripelpunkt um nicht mehr als 0·05 ihres Wertes voneinander verschieden sein.

Die Umwandlungswärme von I in II im Tripelpunkt c ergibt sich aus der Feststellung, dass $\Delta v_{\text{I}-\text{II}}$ in Punkten der Gleichgewichtskurve I—II unabhängig vom Druck ist; hieraus und da auch $\frac{dT}{dp}$ auf der Gleichgewichtskurve der Formen I und II einen konstanten Wert hat, folgt, dass sich die Umwandlungswärme beim Tripelpunkt I, II und Dampf, zur Umwandlungswärme beim Tripelpunkt I, II und III sich wie die absoluten Temperaturen dieser Tripelpunkte verhalten. Nimmt man also den für die Umwandlungswärme des Jodsilbers I in II von Mallard und Le Chatelier gefundenen Wert von 6·8 g-Kal. pro 1 g AgJ als richtig an, so folgt für die Umwandlungswärme im Tripelpunkt I, II, III der Wert 6·07 kal. für die Umwandlung von I in II. Berücksichtigt man, dass die Umwandlungswärme von III in II im Tripelpunkte I, II, III nur um 0·05 kleiner sein kann als die Umwandlungswärme von I in II, und nimmt für Δv den späterhin sich ergebenden korrigierten

Wert von 0·0121 ccm pro 1 g an, so erhält man für $\left(\frac{dT}{dp}\right)_{III-II} = \frac{\Delta v \,.\, T}{Rp} = \frac{0{\cdot}0121 \,.\, 373}{40 \,.\, 6{\cdot}07} = 0{\cdot}0195^0$ pro 1 kg. Mit diesem $\frac{dT}{dp}$-Wert ist vom Tripelpunkt *c* aus die Gleichgewichtslinie *cb* (Fig. 2) konstruiert. Man sieht, dass diese Linie zwischen die Punkte *m* des Beginns der Umwandlung von III in II bei der Erwärmung und die Punkte *n* des Beginns der Umwandlung von II in III bei der Abkühlung fällt.

Die Gleichgewichtskurve der Formen I und III.

Komprimiert man Jodsilber I auf Drucke über 3000 kg und erwärmt dann dasselbe, so tritt, wie aus den Erhitzungskurven (Fig. 3) ersichtlich, bei Temperaturen, die vom Drucke abhängen, eine starke Kontraktion desselben unter Bildung des Jodsilbers III ein. Die Temperaturen und Drucke dieser Umwandlung sind im Zustandsdiagramm (Fig. 2) durch Kreise bezeichnet; sie liegen auf der geraden Linie *ef*. Die Form III des Jodsilbers kann man noch auf andern Wegen darstellen, nämlich, indem man das Jodsilber II auf Drucke über 3000 kg komprimiert und dann das Jodsilber II abkühlt, oder indem man den Druck auf dem Jodsilber I bis auf 3300 kg steigert. Bei 100 bis 80° tritt hierbei regelmässig die Bildung von III ein; unter 60° tritt aber die Bildung von III aus I bei Drucksteigerung bis 3300 kg nicht mehr regelmässig ein. Will man den Druck nicht zu hoch steigern, so muss man, um die Form III aus der Form I zu erhalten, das Jodsilber auf über 80° erwärmen.

Erniedrigt man den Druck auf dem Jodsilber III, welches nach einem dieser beiden Verfahren dargestellt wurde, so tritt die Umwandlung von Jodsilber III in II erst ein, wenn die Linie *gh* (Fig. 2) überschritten wird, wovon man sich durch Bestimmung der Druckerniedrigungen beim Herausziehen des Kolbens um gleiche Stücke überzeugen kann. Der Druck fällt bei diesen Volumvergrösserungen regelmässig, bis derselbe auf den Druck der Linie *gh* gefallen ist. Hier aber folgt einer Volumvergrösserung eine abnorm geringe Druckerniedrigung, weil die willkürliche Volumänderung beim Verschieben des Kolbens durch Ausdehnen des Jodsilbers während seiner Umwandlung kompensiert wird. Da die Menge des Jodsilbers bei diesen Versuchen nur 20—30 g betrug, so ist die entsprechende Volumänderung oder ihr Δp-Wert nicht gross genug, um beurteilen zu können, in welcher Weise die Umwandlung von III in I verläuft. Hierüber werden noch die Resultate der Versuche mit grössern Jodsilbermengen Auskunft geben. Die Drucke

des Beginns der Umwandlung von III in I für Mengen von 20—30 g AgJ lagen:

	bei 100°	bei 2795 kg	
	„ 70°	„ 2445 „	
	„ 60°	„ 2500 „	
	„ 50°	„ 2375 „	
und	„ 35°	„ 2340 „	

Die Gleichgewichtskurve der beiden Formen I und III muss also zwischen den beiden Linien ef und gh liegen. Ihre genauere Lage wurde durch folgende Versuche festgestellt. 160 g geschmolzenes Jodsilber wurden, umgeben von Wasser, bei 90° auf 3100 kg komprimiert, wobei der Druck wegen der Umwandlung in das Jodsilber III zu fallen begann. Nachdem durch Volumverkleinerung etwa die Hälfte des Jodsilbers I in III umgewandelt war, wurden bei geschlossenem Hahn die Temperatur und der Druck während der Abkühlung beobachtet. Temperatur und Druck ändern sich von 90 bis 20° auf der in Fig. 2 mit 1 bezeichneten Kurve. Erwärmt man nun das Jodsilber wieder, so ändern sich Temperatur und Druck auf der mit 3 bezeichneten Erwärmungskurve; sowohl die Erwärmung, wie auch die Abkühlung wurden langsam ausgeführt. Die Erwärmung von 20 auf 90° erfolgte im Laufe von 3 Stunden und die Abkühlung von 90 auf 20° im Laufe von 6 Stunden. Ausserdem wurde noch eine Abkühlungskurve, nachdem $^1/_3$ des Jodsilbers I in das Jodsilber III umgewandelt war, bestimmt; diese Kurve ist mit 2 (Fig. 2) bezeichnet. Man sieht, dass sich diese Kurve zwischen 70 und 20° nur wenig von der Kurve 1 unterscheidet.

Die Abkühlungskurven unterscheiden sich von den Erhitzungskurven um etwa 200 kg; sie müssten eigentlich vollkommen zusammenfallen, da mit steigender Temperatur der Druck sich auf der Gleichgewichtskurve bewegen muss, wenn die Volumänderung bei der Umwandlung genügt, um die bei Temperaturänderung durch Volumänderung des Stahlgefässes und der druckübertragenden Flüssigkeiten, des Wassers und des Ricinusöles, zu kompensieren. Dass diese Bedingung bei den vorliegenden Versuchen erfüllt war, ersieht man aus folgender Überschlagsrechnung: Bei der Erwärmung des Gefässes mit dem Jodsilber und den druckübertragenden Flüssigkeiten stieg der Druck von 900 kg bei 16° auf 1600 kg bei 100°, eine Temperaturänderung von 80° hatte also eine Druckänderung von etwa 700 kg zur Folge. Nun beträgt aber die Drucksteigerung, welche bei der Umwandlung von 160 g Jodsilber III in Jodsilber I im Apparat bei 3000 kg bewirkt wird, etwa 1500 kg. Die-

selbe ist also genügend, um die Drucksteigerung während der Erwärmung und die Druckabnahme bei der Abkühlung des Gefässes, in dem sich das Jodsilber befand, zu kompensieren. Infolgedessen ändert sich, wie wir aus den Erwärmungs- und Abkühlungstemperaturen sahen, der Druck nur wenig bei steigender oder fallender Temperatur. Die Tatsache, dass die Abkühlungskurven und Erwärmungskurven nicht zusammenfallen, kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass die Druckangaben des Manometers bei steigendem und fallendem Druck sich erheblich voneinander unterscheiden, denn direkte Auswägungen des Manometers zwischen 100 und 4000 kg bei Schäffer und Budenberg ergaben, dass das Manometer bei fallendem Druck nur 10—30 kg höhere Drucke anzeigt, als bei steigendem Drucke. Auch auf Differenzen in der Temperatur des Jodsilbers bei steigender und fallender Badtemperatur können die Abweichungen in den Erwärmungs- und Abkühlungskurven nicht zurückgeführt werden. Auf die Ursachen dieser Abweichungen werden wir noch später zurückkommen.

Die Gleichgewichtskurve des Jodsilbers I und III muss zwischen den Erwärmungs- und Abkühlungskurven 1, 2 und 3 (Fig. 2) verlaufen. Zeichnet man zwischen 70 und 40° eine Kurve, die gleiche Abstände zwischen den Abkühlungs- und Erwärmungskurven hat, so trifft die Verlängerung dieser Linie bei 2940 kg und etwa 100° die Umwandslungskurve von Jodsilber I und II.

Nachdem in dieser Weise die ungefähre Lage der Gleichgewichtskurve I—III bestimmt worden war, konnte dazu geschritten werden, die Koordinaten derselben genauer zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde bei der konstanten Badtemperatur von 90·0° der Druck auf 160 g geschmolzenen Jodsilbers, umgeben von Wasser, auf 3156 gesteigert. Bei geschlossenem Hahn fiel dann der Druck in 20 Minuten auf 3010 kg; die Umwandlung von I in III hatte also begonnen. Nachdem nun durch Volumverkleinerung die Hälfte des vorhandenen Jodsilbers in die Form III umgewandelt war, betrug der Druck 3107, in 5 Minuten fiel er nach Hahnschluss auf 3035 kg, um nach einer Erniedrigung auf 2845 in 5 Minuten auf 2933 zu steigen. Der Gleichgewichtsdruck muss also zwischen 2933 und 3010 kg liegen. Um denselben in noch engere Grenzen einzuschliessen, wurde der Druck nochmals auf 2898 erniedrigt und dann 50 Minuten lang gewartet, bis er bei konstanter Temperatur auf einen konstanten Endwert gestiegen war; dieser konstante Enddruck betrug 2956 kg. Schliesslich wurde der Druck auf 3010 kg gesteigert und wieder gewartet, bis der Druck auf einen konstanten Endwert gesunken war; dieser Wert, 2957 kg, war

nach 25 Minuten erreicht. Der Gleichgewichtsdruck bei 90° liegt also zwischen 2956 und 2957 kg.

Bei der konstanten Badtemperatur von 60° konnte der Gleichgewichtsdruck zwischen die Grenzen 2980 bei steigendem und 3040 bei fallendem Druck eingeschlossen werden, der Gleichgewichtsdruck beträgt also 3010 kg ± 30 kg. Die Grenzen für den Gleichgewichtsdruck konnten hier nicht weiter verengt werden, da sich die beiden Enddrucke 30 Minuten konstant erhielten, und nach einer weitern Annäherung an den Gleichgewichtsdruck eine merkliche, entgegengesetzte, sekundäre Druckänderung, die nicht auf Temperaturausgleich nach Kompression oder Dilatation zurückzuführen ist, nicht mehr zu konstatieren war.

Bei 18° wurden die Grenzen, in die man den Gleichgewichtsdruck einschliessen kann, noch weitere. Nach Drucksteigerung auf einem Gemenge der Formen I und III in gleichen Mengen fiel der Druck wie folgt ab.

Minuten	Druck
0	3300
10	3103
20	3073
30	3058
40	3047
50	3043
90	3026

Nach den nun folgenden beiden Druckerniedrigungen stieg der Druck nur ganz unerheblich an und wurde dann bald konstant.

Minuten	Druck
0	2890
1	2897
2	2897
10	2897
0	2824
2	2828
10	2828

Erst als der Druck auf 2700 kg erniedrigt wurde, trat die sekundäre, durch Umwandlung von III in I bedingte Drucksteigerung ein.

Minuten	Druck
0	2700
10	2741
20	2752
30	2756
40	2760
60	2760

Es gelingt also nicht, den Gleichgewichtsdruck bei 18° in engere Grenzen als zwischen 3026 und 2760 kg einzuschliessen, weil schon bei diesen Entfernungen vom Gleichgewichtsdruck die Geschwindigkeit der Umwandlung auf unmerkliche Werte sinkt.

Diese Bestimmungen der Koordinaten der Gleichgewichtskurve I—III bestätigen die Lage der Gleichgewichtskurve, die aus der Lage der p-t-Kurven eines aus I und III bestehenden Systemes bei konstantem Volumen desselben ermittelt wurde. Trägt man die Grenzen für die Gleichgewichtsdrucke bei 90 und 60° in das Zustandsdiagramm ein, so findet man, dass die Gleichgewichtskurve I—III die Gleichgewichtskurve im Tripelpunkt bei 100° und 2940 kg schneidet.

Bei der Umwandlung der Form I in die Form III handelt es sich nicht um die Spaltung von AgJ in $Ag + J$, denn aus der Volumverminderung bei der Spaltung des AgJ 0·0154 ccm und aus der Änderung des Wärmeinhaltes von 59 kal. pro 1 g AgJ würde sich für die Richtung der Gleichgewichtskurve $AgJ \rightleftarrows Ag + J$ ein $\frac{dt}{dp}$-Wert von 0·002° pro 1 kg ergeben, der mit dem grossen $\frac{dt}{dp}$-Werte der Gleichgewichtskurve von 0·7° pro 1 kg nicht in Übereinstimmung zu bringen ist. Bekanntlich bildet sich das Jodsilber I aus seinen Komponenten unter Volumvergrösserung. Nimmt man folgende Werte der spezifischen Gewichte an: $Ag = 10{\cdot}56$, $J = 4{\cdot}66$ und $AgJ = 5{\cdot}72$, so ergibt sich die Ausdehnung bei der Bildung von 1 g-Mol AgJ zu 3·63 ccm oder zu 0·0154 ccm pro 1 g AgJ. Für das Jodsilber III ergibt sich eine Kontraktion bei der Bildung aus seinen Elementen. Beträgt die Volumänderung bei der Umwandlung von AgJ I in AgJ III 0·025 ccm pro 1 g, so ergibt sich das Molekularvolumen des Jodsilbers III bei 3300 kg zu 34·65 ccm, wenn man die von Th. W. Richards und G. Jones[1]) bestimmte Kompressibilität des Jodsilbers berücksichtigt. Die Summe der Atomvolumina des Silbers und des Jods beträgt bei 3300 kg unter Berücksichtigung der von denselben Autoren bestimmten Kompressibilitäten des Silbers und Jods 37·11 ccm. Es ergibt sich also für die Kontraktion bei der Bildung von 1 g-Mol Jodsilber III bei 3300 kg der Wert von 2·46 ccm oder für 1 g Jodsilber III der Wert von 0·0105 ccm.

Da sich das Jodsilber III aus Ag und J unter Kontraktion bildet, so ist eine Zersetzung des Jodsilbers auch bei sehr grosser Drucksteigerung nicht zu erwarten.

Das Jodsilber wird bekanntlich in Berührung mit Eisen schnell

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 152 (1910).

unter Abscheidung von Silberkristallen und Bildung von Eisenjodür zersetzt. Wenn während der Untersuchung das an einem Ende geschlossene Glasrohr, in dem sich das Jodsilber unter Wasser oder Petroleumäther und einem Pfropfen von Glaswolle befand, zerbrach, was zweimal vorkam, so war natürlich ein recht erheblicher Teil des Jodsilbers zersetzt worden, da dann das Jodsilber in Berührung mit dem Stahlzylinder gekommen war; solche Versuche waren wertlos. Aber auch wenn das Glasrohr intakt blieb, wurde in einigen Fällen eine leichte partielle Verfärbung ins Violette beobachtet; es war also nicht unmöglich, dass eine geringe Zersetzung des Jodsilbers während seiner Umwandlung in die Form III eingetreten war. Um hierüber Sicherheit zu bekommen, wurde folgender Versuch angestellt. Jodsilber wurde im Probierglase mit Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff überschichtet, darauf das Rohr mit einem Stopfen aus Glaswolle abgeschlossen und in den mit Wasser gefüllten Stahlzylinder gebracht, nach viermaliger Drucksteigerung von 2900 bis 3300 kg bei 100° war der Tetrachlorkohlenstoff sowie der Schwefelkohlenstoff vollkommen farblos geblieben; eine Zersetzung von Jodsilber bei der Umwandlung der Formen I und III war also nicht eingetreten.

Die Volumänderungen bei der Umwandlung von Jodsilber I in III und von III in II.

Aus den p-t-Kurven bei der Erwärmung und Abkühlung des Jodsilbers (Fig. 3) kann man in derselben Weise wie früher graphisch die durch die Umwandlungen bedingten Druckänderungen Δp ermitteln. Dividiert man diese durch die Drucksteigerung, welche 1 ccm Volumänderung bedingt, so erhält man die Volumänderung für die vorhandene Jodsilbermenge, aus der sich dann die Volumänderung pro 1 g Jodsilber leicht ergibt. Diese Werte sind ohne Korrektion für die Volumänderung, welche durch Transport des Petroleumäthers vom kalten ins warme Gefäss während der Umwandlung verursacht wird, in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. In dieser Tabelle sind ausserdem noch die Drucke und Temperaturen, bei denen die betreffende Umwandlung eintrat, verzeichnet.

Aus der Tabelle ergibt sich aus den drei ersten Bestimmungen von $\Delta v_{\mathrm{I,\,III}}$ für die Umwandlung von I in III das Mittel — 0·0205 ccm pro 1 g. Die beiden andern Bestimmungen haben zwei bedeutend kleinere Δv-Werte ergeben; wahrscheinlich weil sich die $\frac{\Delta v}{\Delta p}$-Werte über 3000 kg nicht mehr linear mit dem Druck ändern, und ihre wahren

Tabelle 3.

Volumänderung bei der Umwandlung von I in III und III in II.

Nummer	Bei der Erwärmung Umwandlung von I in III					Bei der Erwärmung Umwandlung von III in II					Bei der Abkühlung Umwandlung von II in III					Δv_{II-III} Mittel
	Beginn der Umwandlung t	Beginn der Umwandlung p	Δp	Δp pro 1 ccm	$-\Delta v$ pro 1 g	Beginn der Umwandlung t	Beginn der Umwandlung p	Δp	Δp pro 1 ccm	Δv pro 1 g	Beginn der Umwandlung t	Beginn der Umwandlung p	Δp	Δp pro 1 ccm	Δv pro 1 g	
	21·7 g gefälltes Jodsilber.															
1	100·2	3157	120	262	0·0211	113·0	3062	60	262	0·0105	102·0	3132	70	262	0·0123	0·01
2	91·0	3259	120	273	0·0202	116·0	3188	72	276	0·0120	100·0	3242	72	273	0·0122	0·01
3	95·0	3186	118	268	0·0203	113·0	3100	65	268	0·0112	98·0	3168	72	266	0·0125	0·01
4	68·0	3500	115	284	0·0186	122·3	3476	72	289	0·0115	109·7	3548	71	289	0·0113	0·01
	32·2 g geschmolzenes Jodsilber.															
5	9·30	3300	170	273	0·0194	117·0	3160	102	276	0·0115	101·0	3265	107	273	0·0122	0·01

Werte kleiner sind, als der linearen Extrapolation entsprechend angenommen wurde.

Die Bestimmungen von $\Delta v_{I,III}$ konnten nur ausgeführt werden, nachdem der Druck über die Gleichgewichtskurve der Formen I und III gesteigert worden war, daher könnte man zur Annahme geneigt sein, dass sich während der Drucksteigerung ein kleiner Teil des Jodsilbers I in das Jodsilber III, und zwar um so mehr, je höher der Druck gesteigert worden war, umgewandelt hatte, bevor die Hauptumwandlung von I in III eintrat; dadurch fällt dann der betreffende Δv-Wert naturgemäss zu klein aus. Aber diese Erklärung der Abnahme der $\Delta v_{I,III}$-Werte über 3000 kg widerspricht unsern Erfahrungen über die Art und Weise, in der sich die Umwandlung von I in III vollzieht. Bei zahlreichen Versuchen, bei denen die Temperatur geändert wurde, wurde immer die Erfahrung gemacht, dass diese Umwandlung, wie auch die andern, beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve entweder gar nicht eintraten, oder dass sie, wenn sie eintraten, schnell zu Ende verliefen. Während der Erwärmung des Jodsilbers unter Drucken über 3000 kg verstrichen gewöhnlich $^1/_2$ bis 1 Stunde, bis die Umwandlung von I in III eintritt; es hätte also die Umwandlung, wenn sie schon zum Teil eingetreten wäre, längst vollständig geworden sein müssen, bevor der Eintritt derselben beobachtet wurde. Daher ist die Annahme einer teilweisen Umwandlung von I in III, die sich nur auf einzelne Jodsilberpartikel erstreckt, von der Hand zu weisen. Auch konnte gezeigt werden, dass die $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von ihren mittlern Drucken für eine Fül-

lung von 160 g Jodsilber + Wasser sich mit steigendem Druck, bis zu Drucken der Gleichgewichtskurve I—III ebenso änderten, wie die betreffenden $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Werte für eine Füllung mit Wasser allein. Aus der Tatsache, dass diese beiden Kurven bis zur Gleichgewichtskurve I—III einander fast parallel verlaufen, folgt, dass die Volumfläche des Jodsilbers I in der Nähe der Gleichgewichtskurve I—III nicht merklich schneller abfällt als bei niedrigern Drucken.

Die Volumänderung bei der Umwandlung von III in I kann in folgender Weise ausgeführt werden. Steigert man den Druck um etwa 400 kg über die Gleichgewichtskurve der beiden Formen I und III, so tritt in der Regel eine starke Kontraktion des Jodsilbers ein, indem die Umwandlung der Form I in die Form III unter Druckabfall beginnt. Durch Volumverkleinerung ist es dann möglich, bei ziemlich konstantem Druck, etwa 3200 kg, die Form I in die Form III vollständig umzuwandeln. Von der Vollständigkeit der Umwandlung kann man sich dann dadurch überzeugen, dass, nachdem der Druck auf 3400 bis 3500 kg gesteigert worden ist, derselbe nach der letzten Drucksteigerung nur wenig fällt und bald einen konstanten Wert erreicht. Nachdem in dieser Weise die ganze vorhandene Menge, 160 g geschmolzenes Jodsilber, umgeben von Wasser, vollständig umgewandelt war, wurde durch Herausziehen des Kolbens um je 20 mm das Volumen vergrössert, wobei die entsprechenden Drucke bei konstanter Temperatur beobachtet wurden. In Fig. 5 sind die Druckänderungen, welche einem Herausziehen des Kolbens um 20 mm entsprechen, in Abhängigkeit von ihrem mittlern Druck dargestellt (Kurven *ab*). Die Gerade *de* gibt uns dieselben Werte in Abhängigkeit von ihren mittlern Drucken für dieselbe Füllung des Apparats, wenn der Druck erniedrigt wurde, nachdem eine Umwandlung des Jodsilbers I in die Form III nicht eingetreten war. Dividiert man die Differenzen der Ordinaten beider Kurven für jeden mittlern Druck durch die betreffende Ordinate der Geraden *de* und multipliziert die Summe dieser Werte mit dem Faktor 1·072, durch den die Längenverschiebungen auf Kubikzentimeter reduziert werden, so erhält man die Volumänderung für 160 g Jodsilber bei ihrer Umwandlung aus der Form III in die Form I. Diese Volumänderung kann, da während des Herausziehens des Kolbens geringe Filtrationsverluste bei Drucken über 2000 kg nicht zu vermeiden sind, nur kleiner sein als die wahre Volumänderung $\Delta v_{\text{III, I}}$. Es wurden drei solche Bestimmungen von $\Delta v_{\text{III, I}}$ bei 90, 60 und 20° ausgeführt; ihre Werte sind im folgenden zusammengestellt:

	$-\Delta v_{III,\,I}$ pro 1 g AgJ
90°	0·0243 ccm
60	0·0245 „
22	0·0212 „

Die Volumänderung bei der Umwandlung von III in I ist erheblich grösser als die Volumänderung bei der Umwandlung von I in III, denn $\Delta v_{III,I}$ ergibt im Mittel mindestens —0·0233 ccm, während die Volumänderung $\Delta v_{I,III}$ im Mittel —0·0265 ccm pro 1 g betrug.

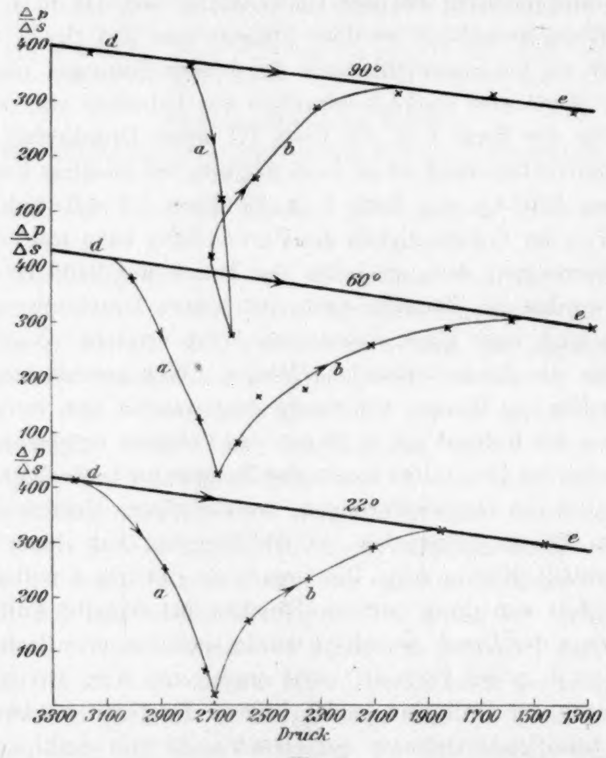


Fig. 5.

Würde man an den Δv-Werten für die Umwandlung von I in III die Korrektion für die Volumvergrösserung wegen Temperaturerhöhung der druckübertragenden Flüssigkeit, welche während der Umwandlung vom kalten Gefäss in das warme strömt (S. 751), anbringen, so würden dadurch die Werte $\Delta v_{I,III}$ um 10% wachsen können. Für die Δv-Werte der entgegengesetzten Reaktion würde diese Korrektion viel kleiner sein und nur 0 bis 5% betragen. Durch Anbringung der Korrektion würde die Differenz der Volumänderungen für die Umwandlungen von

I in III und III in I abnehmen. Es verbliebe aber immerhin noch die nicht unerhebliche Differenz von 7 bis 10%, um welche die Volumänderung für die Umwandlung III in I grösser gefunden ist als die der entgegengesetzten Umwandlung. Die Ursache dieser Differenz bleibt unaufgeklärt, da sie nicht darauf zurückgeführt werden kann, dass die Differenz der Volumisothermen von I in III mit abnehmendem Druck um jenen Betrag des Volumens zunimmt. Diese Zunahme ist erheblich kleiner und dürfte nicht mehr als 0·5% der Volumänderung betragen.

Die nach derselben Methode bestimmten Volumänderungen der Tabelle 1 und 3, für welche die Korrektion wegen Temperaturänderung des Drucküberträgers fast denselben Wert haben, erfüllen die Forderung, dass im Tripelpunkt I, II und III die Beziehung: $\Delta v_{\mathrm{I,III}} = \Delta v_{\mathrm{I,II}} + \Delta v_{\mathrm{III,II}}$, besteht. Setzt man in diese Gleichung die Mittelwerte der unkorrigierten Volumänderungen ein, so erhält man: $0{\cdot}0205_{\mathrm{I,III}} = 0{\cdot}0115_{\mathrm{III,II}} + 0{\cdot}0095_{\mathrm{I,II}} = 0{\cdot}0210$ ccm pro 1 g.

Die Umwandlung in der Nähe des Tripelpunktes.

Bei Drucken in der Nähe von 3000 kg verlaufen die Umwandlungen beim Erhitzen und Abkühlen etwas anders als bei höhern Drucken. Hier bildet sich nämlich beim Erhitzen aus dem Jodsilber I das Jodsilber II und bei der Abkühlung aus dem Jodsilber II das Josilber III, welches dann bei weiterer Abkühlung sich nicht mehr umwandelt. Da die drei Modifikationen des Jodsilbers grössere oder kleinere Überschreitungen ihrer Gleichgewichtskurven vertragen, so ist dieses Verhalten verständlich. Obwohl sich das Jodsilber I beim Eintritt der Umwandlung in die Form II im Zustandsfelde der Formen III befand, war die

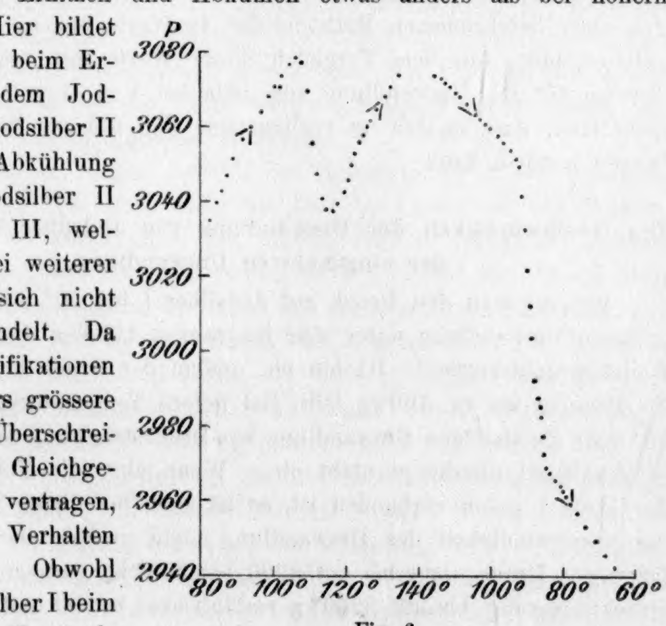


Fig. 6.

Bildung dieser Form nicht eingetreten; dieselbe trat aber bei der Abkühlung der Form II ein.

Die Beobachtungen, die bei der Erwärmung und Abkühlung bei etwa 3000 kg gemacht wurden, sind folgende:

In Fig. 6 ist die Erhitzungskurve und Abkühlungskurve für diesen Fall dargestellt worden. In Fig. 2 sind die Zustandspunkte, bei denen die Umwandlung von I in II und von II in III eintritt, durch von Kreisen umschlossene Kreuze bezeichnet.

Tabelle 4.

Menge AgJ	Beginn der Umwandlung von I in II			$\frac{\Delta p}{\Delta s}$	Δv pro 1 g AgJ	Beginn der Umwandlung von II in III			Δv pro 1 g AgJ
	t	p	Δp			t	p	Δp	
23·5 g	106·0	3070	67	295	0·0104	91·7	2999	72	0·0111
23·1 g	106·5	3079	60	245	0·0113	93·2	3052	71	0·0134
21·7 g	105·0	3045	54	245	0·0109	92·5	3005	63	0·0127

In Tabelle 4 sind für drei Versuche die Temperaturen und Drucke des Beginnes der Umwandlung von Jodsilber I in II bei der Erwärmung und von II in III bei der Abkühlung angegeben; auch sind aus den betreffenden p-t-Kurven die Δp-Werte abgeleitet, aus denen nach der oben beschriebenen Methode die Δv-Werte pro 1 g Jodsilber abgeleitet sind. Aus dem Vergleich dieser Werte mit den betreffenden Werten für die Umwandlung von Jodsilber I in II und II in III ersieht man, dass es sich im vorliegenden Fall nur um diese Umwandlungen handeln kann.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung von Jodsilber I in III und der umgekehrten Umwandlung.

Steigert man den Druck auf Jodsilber I bei 90° auf 3100 kg, so tritt die Umwandlung unter sehr langsamem Abfallen des Druckes zur Gleichgewichtskurve I—III hin ein, indem der Druck im Verlauf von 30 Minuten um ca. 100 kg fällt. Bei tiefern Temperaturen bei 60 und 20° tritt die spontane Umwandlung bei Drucksteigerung bis zu 3500 kg in der Regel überhaupt nicht ein. Wenn aber die Form III neben der Form I schon vorhanden ist, so ist auch bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit der Umwandlung nicht grösser als bei 90°, solange der Druck nicht bis auf 3200 bis 3300 kg gesteigert wird. Bei Drucksteigerung bis auf 3200 kg verläuft aber bei 90 und 60° die Umwandlung so schnell, dass man auch bei schneller Volumverkleinerung den Druck nicht über 3200 kg steigern kann. Es verläuft also bei

diesem Druck die Umwandlung von I in III mit einer Geschwindigkeit, welche nur von der Geschwindigkeit der Volumverkleinerung abhängt. Die Reaktion gleicht also in dieser Beziehung der Umwandlung von Eis I in Eis III, aber während bei dieser Umwandlung die Umwandlungsgeschwindigkeit schon in den Zustandspunkten der Gleichgewichtskurve diesen hohen Betrag besitzt, wird bei der Umwandlung des Jodsilbers I dieser Betrag erst bei einer Überschreitung der Gleichgewichtskurven um 200 kg erreicht. Gegen Ende der Umwandlung bei 90 und 60° muss man den Druck bis auf 3400 kg steigern, um die Umwandlung zu Ende zu führen, was daran erkannt wird, dass dieser Druck bei geschlossenem Hahn sich konstant erhält. Bei 20° wurde der Druck bis auf 3500 kg erhöht, und doch fiel der hierauf bestimmte Wert von $\Delta v_{\mathrm{I-III}}$ bedeutend kleiner als die betreffenden Werte bei 60 und 90° aus. Es scheint also, dass eine vollständige Umwandlung bei 20° nicht erzwungen werden konnte. Weitere Drucksteigerungen wurden unterlassen, um den Apparat nicht zu überanstrengen. Betreffs der Geschwindigkeit der Umwandlung der Form I in die Form III hat sich also ergeben, dass, wenn bei Anwesenheit beider Formen der Druck über ihre Gleichgewichtskurve gesteigert wird, die Geschwindigkeit der Umwandlung zuerst klein ist, dann bei etwa 3200 kg ziemlich unabhängig von der Temperatur einen hohen Wert annimmt und schliesslich gegen Ende der Umwandlung wieder stark abnimmt, wobei der Druck weiter gesteigert werden muss, um das Ende der Umwandlung zu erzwingen.

Diese Beobachtungen betreffs der Geschwindigkeit der Umwandlung von I in III beziehen sich auf Jodsilber, umgeben von Wasser; sie stimmen im wesentlichen mit meinen frühern Angaben[1]) überein. Damals wurde gefunden, dass zwischen 16 und 90° die Umwandlung bei etwa 3000 kg beginnt, und zwar mit geringer Geschwindigkeit, und dass dann bei 3200 kg der Druck nach jeder Volumverkleinerung schnell auf den konstanten Druck von 3200 kg abfällt. Bei 62° liegt allerdings dieser konstante Druck nach den frühern Beobachtungen etwas höher, nämlich bei 3300 kg, aber derselbe bezieht sich auch auf das Ende der Umwandlung, bei der der Druck immer etwas ansteigt.

Dagegen konnte ein anderer Teil der frühern Beobachtungen, betreffend die Umwandlung des Jodsilbers, wenn dasselbe von Maschinenöl umgeben war, nicht wiedergefunden werden. Wohl war auch hier der Druck, bei dem die Umwandlung schnell verläuft, und auf den der Druck nach jeder Volumverkleinerung wieder zurückfiel, derselbe wie

[1]) Wied. Ann. 68, 646 (1900), siehe Tafel II.

bei den Versuchen mit Jodsilber, umgeben mit Wasser, nämlich ungefähr 3200 kg, aber das Zurückfallen des Druckes nach einer Volumverkleinerung begann bei viel tiefern Drucken, nämlich bei Drucken bei etwa 2100 kg. Da wir jetzt die Lage der Gleichgewichtskurve I, III kennen, so ist ersichtlich, dass beim Druck von 2100 kg das Jodsilber sich im Zustandsfelde der Form I befindet, dass also jenes Zurückfallen des Druckes nicht auf eine Zustandsänderung des Jodsilbers zurückzuführen ist. Nun zeigte das damals benutzte Bakuer Maschinenöl eine ganz ähnliche Erscheinung, wie bei seiner Berührung mit Jodsilber, aber diese Erscheinung trat beim Bakuer Maschinenöl bei 2000 kg und bei -16^0 auf. Die Gegenwart von Jodsilber hatte also die Zustandsänderung im Maschinenöl zu höhern Temperaturen gehoben.

Bei der Wiederholung dieser Versuche mit einer andern Probe von Bakuer Maschinenöl traten die 1899 beobachteten Erscheinungen nicht ein. Das Jodsilber verhielt sich, umgeben von Wasser oder Maschinenöl, bei seiner Umwandlung von I in II wie oben beschrieben. Unterschiede im Verhalten des Jodsilbers, umgeben von Maschinenöl und umgeben von Wasser, waren nicht zu konstatieren. Die frühern Differenzen im Verhalten von Jodsilber, umgeben von Wasser und Maschinenöl, sind also als eine Eigentümlichkeit des früher verwendeten Bakuer Maschinenöles anzusprechen.

Die Rückverwandlung des Jodsilbers III in I vollzieht sich in folgender Weise: Aus den Kurven *ab* (Fig. 5) ersieht man, dass beim Herausziehen des Stempels um gleiche Längen Δs (20 mm) die Volumvergrösserung des Jodsilbers beim Druck von 2800 kg bei 90^0 beginnt, bei 60^0 tritt sie schon bei 3000 kg und bei 22^0 bei 3100 kg ein. Die Bildung von I aus III tritt also ein, sobald der Druck unter den Gleichgewichtsdruck der Formen I und III gesunken ist. Der Druck, bei dem die Umwandlung aber zu Ende verläuft, liegt auffallend tief, nämlich für 90^0 bei 2000, für 60^0 bei 1700 und für 22^0 bei 2000 kg.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung von III in I hängt also in hohem Masse von dem Drucke ab. Die ganze Umwandlung wurde in 5 Minuten ausgeführt. Aus den Kurven *a*, *b*, *c* ersieht man, dass bei der Druckerniedrigung bei 2400 kg der grösste Teil der Form III (etwa drei Viertel) umgewandelt war, und dass zur Umwandlung des letzten Viertels noch eine sehr erhebliche Druckerniedrigung notwendig war.

Das Jodsilber verhält sich bei seiner Umwandlung aus der Form I in die Form III und aus dieser in jene nicht wie ein normales Einstoffsystem, wie z. B. das aus Eis I und Eis III aufgebaute System.

Auch kann man nicht behaupten, dass die Abnormität beim Jodsilber darin zu suchen ist, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung hier erheblich mit der Temperatur abnimmt, wie bei den sonst analogen Umwandlungen des Phenols und des Eises, wo die Umwandlungen bei höhern Temperaturen entsprechend der Geschwindigkeit der Volumänderungen bei konstantem Druck verlaufen, und erst bei tiefern Temperaturen in der Weise abnorm werden, dass nach jeder Druckänderung eine entgegengesetzte Druckänderung, verursacht durch eine partielle Umwandlung eintritt. Beim Jodsilber gibt es in dem ganzen Temperaturgebiet von 90 bis 20° einen bestimmten Druck, bei dem die Umwandlung von I in III mit einer Geschwindigkeit verläuft, die nnr von der Geschwindigkeit der Volumänderung abhängt; dieser Druck ist 3200 kg, und bei der Umwandlung von III in I wird die maximale Geschwindigkeit, welche mit sinkender Temperatur nicht erheblich abnimmt, bei 2700 kg, und zwar unabhängig von der Temperatur erreicht. Auch bei — 80° verläuft die Umwandlung von III in I, wenn auch bei kleinerm Druck, 1800 kg, mit erheblicher Geschwindigkeit. Das Eigentümliche beim Jodsilber ist in dem Umstande zu suchen, dass es neben dem Drucke maximaler Geschwindigkeit noch ein Druckintervall gibt, in dem die Umwandlung mit viel kleinerer Geschwindigkeit sich vollzieht; in diesem Gebiete kleinerer Geschwindigkeit muss der Druck geändert werden, damit die Umwandlung beschleunigt wird. Zu Ende der Umwandlung von I in III muss der Druck über 3200 kg gesteigert werden, um die Umwandlung zu Ende zu führen, und bei der Umwandlung von III in I muss der Druck stark erniedrigt werden, um alles in die Form I umzuwandeln.

Die Ursachen der abnormen Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Umwandlung von Jodsilber I in III.

Das Jodsilber I zeigt bekanntlich die Abnormität, dass sein kubischer Ausdehnungskoeffizient negativ ist. Diese Abnormität könnte man in ähnlicher Weise wie die analoge Abnormität beim Wasser erklären. Das Wasser enthält mindestens zwei Molekülarten, die Polymoleküle mit grösserm Molekularvolumen und die normalen Moleküle mit kleinerm Molekularvolumen. Verschiebt sich nun mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Molekülarten zugunsten der Molekülart mit kleinerm Volumen, so kann für ein bestimmtes Temperaturgebiet ein negativer Ausdehnungskoeffizient des Wassers in Erscheinung treten, wie derselbe in der Tat zwischen 0 und 4° beobachtet worden ist. Diese Erklärung des negativen Aus-

dehnungskoeffizienten beim Wasser ist durch den Nachweis der Existenz zweier Eisgruppen mit verschiedenem Molekularvolumen, von denen die Eisarten mit kleinerm Molekularvolumen nur aus stark komprimiertem Wasser, welches an Molekülen mit grösserm Molekularvolumen verarmt ist, kristallisieren, wesentlich gestützt werden. In ähnlicher Weise kann man annehmen, dass die drei Jodsilberformen aus je drei verschiedenen Molekülarten aufgebaut sind. Nimmt man ferner an, dass die Form 1 einen Mischkristall der Form I und II darstellt, und dass sich mit steigender Temperatur die Molekularzusammensetzung dieses Mischkristalls in der Weise verschiebt, dass die Menge der Moleküle kleinern Molekularvolumens der Form II mit steigender Temperatur wächst, so kann durch diese Änderung der Molekularkonzentration der normale, positive Ausdehnungskoeffizient in einen negativen übergehen.

Mit dieser abnormen Molekularzusammensetzung des *AgJ* I können auch die abnormen Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Umwandlung von I in III in Zusammenhang gebracht werden.

Die Moleküle der Form II sind auch bei höhern Drucken als die der Gleichgewichtskurve I—III beständig. Wenn nun die Moleküle der Form II sich relativ langsam bei den Gleichgewichtsbedingungen der Formen I und III in die der Form III umwandeln, so würde dadurch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form I in die Form III verzögert, sie würde aber mit steigendem Druck, mit dem die Geschwindigkeit der Umwandlung der Moleküle I in III wächst, auch wachsen, weil die Konzentration der Moleküle der Form I abnimmt. Dadurch würde die Tatsache, dass die Umwandlung von I in III erst bei erheblich höherm Druck als der Gleichgewichtsdruck grössere Werte annimmt, verständlich. Die Form I würde also erst eine Reihe von Mischkristallen durchlaufen, bis beim Druck von etwa 3200 kg die Geschwindigkeit ihrer Umwandlung so weit gestiegen ist, dass sie auch bei erheblicher Geschwindigkeit ihrer Volumverkleinerung sich bei konstantem Drucke in die Form III umwandelt. Auch die entgegengesetzte Umwandlung von III in I verläuft erst zu Ende, wenn der Druck bedeutend unterhalb des Gleichgewichtsdruck gesunken ist. Wenn auch die Form III als ein Gemenge der Moleküle von III und II aufgefasst wird, so würden auch die abnormen Verhältnisse ihrer Umwandlungsgeschwindigkeit in die Form I sich wie die bei der Umwandlung von I in III verstehen lassen.

Welche spezielle Annahmen man aber auch über die Geschwindigkeit der Umwandlungen von I in III und III in I machen will, die Annahme, dass die Formen I und III je einen gesättigten Mischkristall

bilden, deren Zusammensetzung vom Druck und der Temperatur abhängt, wird man nicht umgehen können, da die Geschwindigkeitsverhältnisse bei den Umwandlungen der Formen I und III von dem normalen Verhalten bei Einstoffsystemen zu sehr abweichen. Damit ist aber eine neue Stütze der Berechtigung für die Übertragung molekularer Anschauungen auf den Kristallzustand gewonnen.

Die Realisierbarkeit der Form III bei — 80 und — 180°.

Das *AgJ* III kann in Abwesenheit der Form I, nachdem es auf — 80° abgekühlt ist, nur bis auf 1700 kg entlastet werden, bei diesem Druck tritt dann die Umwandlung in die Form I mit erheblicher Geschwindigkeit ein.

Um die Form I vollständig in III umzuwandeln, wurden 32 g *AgJ*, umgeben von Petroleumäther, auf 3200 kg komprimiert und dann auf 130° erwärmt, wobei die Umwandlung in die Form II bei 3300 kg und 94°, wie zu erwarten war, eintrat, bei der Abkühlung trat dann die Bildung von III bei 3265 kg und 101° ein. Beim zweiten Versuch wurde dieselbe Menge *AgJ* bei + 90° zur Herstellung von *AgJ* III auf 3500 kg komprimiert. Nachdem die Form III in einer Äther-CO_2-Schneemischung auf — 80° abgekühlt war, wurde der Druck erniedrigt, wobei eine $\frac{\Delta p}{\Delta s}$-Kurve aufgenommen wurde. Bei beiden Versuchen trat die Ausdehnung der Form III bei 1700 kg ein, und die Umwandlung war bei 1300 kg beendigt. Die beobachtete Volumvergrösserung entsprach der Volumänderung bei der Umwandlung von I in III.

Kühlt man die Form III bedeutend tiefer bis auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so kann man sie bis auf den Druck einer Atmosphäre entlasten, ohne dass die Bildung der Form I eintritt. Entlastet man die Form III, die durch Kompression des vom Petroleumäther umgebenen *AgJ* auf 3500 kg bei 90° hergestellt wurde, das eine Mal bis auf 280 kg, das andere Mal bis auf 1000 kg und lässt dann das Nickelstahlgefäss mit 9 g der Form III sich langsam erwärmen, wobei seine Temperatur mit einem an das Nickelstahlgefäss gepressten Thermoelement verfolgt wurde, so ergab sich, dass das eine Mal der Druck bei 300 kg, nachdem die Temperatur von — 90° erreicht war, plötzlich anstieg, das andere Mal trat dieser Anstieg bei 1041 kg bei — 70° ein, dabei war beide Mal aus dem Innern des Gefässes heraus ein Geräusch hörbar.

Die auf — 80° gekühlte Form III lässt sich also nur bis 1700 kg entlasten, dagegen ist nach einer Abkühlung dieser Form auf — 180°

dieselbe bei — 80° noch bei Drucken erheblich unterhalb 1700 kg beständig.

Ein Entnehmen der auf — 180° gekühlten Form III aus dem druckfesten Gefäss, in dem sie erzeugt wurde, wäre also ausführbar.

Die nach neuen Methoden wiederholte Untersuchung des *AgJ* hat zu folgenden Resultaten geführt:

1. Das Verhalten des *AgJ* im Zustandsfelde zwischen 140 bis — 180° und von 0 bis 3500 kg ist aufgeklärt worden, indem die früher vermutete Existenz der Gleichgewichtskurve II—III erwiesen, und ihre Lage festgestellt wurde. Auch die Bestimmung der Lage der Gleichgewichtskurve I—III konnte ausgeführt und die Koordinaten des Tripelpunktes der drei Formen des *AgJ* ermittelt werden.

2. Auf Grund der Bestimmungen der Volumänderungen konnte bei den Umwandlungen des *AgJ* ein Überblick über seine Volumfläche gewonnen werden.

3. Es wurde gezeigt, dass das gefällte, das sogenannte amorphe *AgJ*, mit dem kristallisierten *AgJ* identisch ist, dass also das „amorphe“ *AgJ* krypto-kristallinisch ist.

4. Es sind die Realisierungskurven, welche die Stücke der Zustandsfelder angeben, in denen sich die drei Formen des *AgJ* in nicht stabilen Zuständen herstellen lassen, bestimmt worden.

5. Es wurden die eigentümlichen, dem Einstoffsystem fremden Verhältnisse der Geschwindigkeiten bei der Umwandlung der Formen I und III verfolgt.

Die Analogie des Zustandsdiagramms des Wassers und Jodsilbers fällt in die Augen: der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises entspricht die Umwandlungskurve der *AgJ*-Formen II und I, der Schmelzkurve des Eises III die Umwandlungskurve den Formen II und III, und die Umwandlungskurve der Eisformen I und III ist der Umwandlungskurve der *AgJ*-Formen I und III analog.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit K. Drucker und E. Moles, Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen usw., Seite 427, Zeile 12 von oben, muss es statt „keinen prinzipiellen Unterschied“ heissen: „**einen** prinzipiellen Unterschied“.

